Band 154 September 1957 Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
OCT 24 '57

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Lautsch, W. und D. Heinicke, Untersuchungen zum Aufbau von Fermentmodellen mit sterischer Spezifität (mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle) 1

Watson, H. L. (Detroit, Mich.), Aristides Vallejo-Freire (Sao Paulo), Persio de Souza Santos (Sao Paulo) and Jonathan Parsons (Detroit, Mich.), The Fine Structure and Properties of Fibrous Alumina (with 11 figures in 15 details and 1 table) 4

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

Luther, H. und G. Weisel, Zur Messung der dielektrischen Verluste zur Bestimmung der Wechselwirkungen in Polyvinylchlorid-Weichmacher-Systemen (mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle) 15

Aus dem chemischen Institut der Osaka Universität, Nakanosima Osaka (Japan)

Saito, Shuji, Die Untersuchung der Adsorptionskomplexe von Polymeren mit Netzmittelionen (mit 20 Abbildungen) . 19

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. und F. Krum, Zur Frage der Molekulargewichtsbestimmung Hochpolymerer aus Untersuchungen des Spreitungsverhaltens (Untersuchungen an Polystyrol) (mit 17 Abbildungen in 24 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen) 29

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A. und Eva Buzágh, Über die Peptisation von Mischgelen. II. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Mischgele von $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ (mit 16 Abbildungen und 1 Tabelle) 41

Ghosh, B. N. and D. K. Chattoraj (Calcutta, India), Stability and Electrokinetic Potential of Silver Iodide Sol (with 1 figure and 3 tables) 48

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Yadava, Kanhaiya Lal and S. Ghosh, Relation between time of Gelation and Concentration of Silicic Avid, Iron and Chromium Silicates (with 4 figures) . . 51

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 97 Abbildungen in 111 Einzeldarstellungen und 23 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Yadava, Kanhaiya Lal and Satyeshwar Ghosh, Studies in the Metathesis of Chloride and Sodium Silicate Solutions (with 3 figures) 52

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Yadava, Kanhaiya Lal and Satyeshwar Ghosh, Studies in Gelation of Product obtained in the Metathesis of Sodium Silicate with Chlorides of Iron or Chromium (with 2 figures) 54

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kangawa (Japan)

Katsurai, Tominosuke, Tadatsune Okubo und Hiroshi Mikawa, Über die direkte Beobachtung des Autoklavierungsprozesses (mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle) 56

Aus dem Ospedale Maggiore in Triest (Italien)

Koch, Carlo, Über eigentümliche durch Aldehyde bedingte Austrocknungssprünge (Untersuchungen an Polyvinylpyrrolidon- und Knochenleimlösungen) (mit 8 Abbildungen) 58

Packter, A., Middlesex (England), Studies in the Rheology of Clay Water Systems. 3. The coagulation of montmorillonite and hectorite sols by electrolyte (with 5 figures and 5 tables) 62

Buchbesprechungen 70

Referate 73

BELLAMY

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution

Übersetzt von Dr. W. Brügel, Ludwigshafen

XVI, 300 Seiten mit 35 Abb. 1955. Ganzln. DM 24,—

Ausführlicher Prospekt auf Wunsch

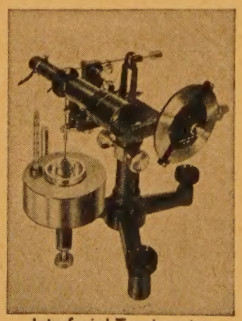
Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt

PUC-KOLLOIDMÜHLEN

lösen auch Ihre Feinstzerkleinerungs-, Emulgier-, Homogenisier-, Dispergier- und Extraktionsprobleme.

Äußerste Feinheit!
Hohe Stundenleistung!
Gute Rentabilität!

KOLLOIDTECHNIK
PROBST & CLASS GMBH RASTATT/BADEN



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

Diesem Heft liegt ein Prospekt des Verlages **Dr. Dietrich Steinkopff**, Darmstadt, bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 154 September 1957 Heft 1

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Untersuchungen zum Aufbau von Fermentmodellen mit sterischer Spezifität (1)

Von W. Lautsch und D. Heinicke (2)

Mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 9. November 1956)

Kürzlich haben wir anläßlich der Beschreibung von Zellulose-Glykolsäureäther, -butansulfonsäure sowie Zellulosepräparaten mit quaternären Wirkungsgruppen für chromatographische Zwecke den Gedanken geäußert (3), daß die Spaltung von Racematen durch Adsorption (4) vermutlich auf der Bildung von Einschlußverbindungen beruhe. Inzwischen konnten wir auf Grund der Wechselwirkungen zwischen der makromolekularen Trägermolekel und der prosthetischen Gruppe (5) bzw. dem Substrat (6) zeigen, daß die zu beobachtenden Erscheinungen [Verschiebung der Bandenmaxima (5, 6), Veränderung der Säuredissoziationskonstanten (5, 6, 7), des Redoxpotentials (5, 8, 9), der Radikalstabilisierung (10)] mit durch Feldeffekten (11) in Einschlußhohlräumen erzeugten Polarisationswirkungen zu erklären sind; weiter konnten wir die Richtigkeit unserer Vorstellungen durch den Aufbau von hochmolekularen Stoffen mit definierten Einschlußbezirken beweisen (12, 13).

Man kann demnach versuchen, Fermentmodelle mit sterischer Spezifität oder auch Adsorbentien mit der Fähigkeit zur Spaltung von Racematen durch Bildung von Ketteneinschlußsystemen [konzentrationsabhängige Einschließung der Gastmoleküle (Albumintyp)], Ring-, Netz- oder Schichteinschlußsystemen [spezifische, weitgehend konzentrationsunabhängige Einschlußsysteme, (Cyclopeptid-, Dextrin-, Globintyp)] oder von Assoziateinschlußsystemen (Desoxycholsäure-, Insulintyp) aufzubauen (14).

Die sterische Spezifität solcher Modelle bzw. Adsorbentien ist von der Lage der Einschlußgleichgewichte der optischen Antipoden, des Prototropieverhaltens ihrer diastereomeren Zwischenstoffe usw. abhängig, sie kann sich bei ungünstiger Lage der Gleichgewichte dem Nachweis entziehen, obwohl für beide Partner (16) des Einschlußsystems die Fähigkeit zur Bildung diastereomerer Einschlußverbindungen bewiesen ist.

Unsere weiteren Untersuchungen an makromolekularen Einschlußsystemen haben gezeigt, daß die Anwesenheit polarisierbarer Atome bzw. Atomgruppen von Bedeutung ist [vgl. Einschlußsysteme des Tetrachlorsalicils und des Dibromsalicils mit Ketten-, Ring- oder Assoziateinschlußsystembildnern (14)]. Wir bedienen uns deshalb zur Lösung des Problems der sterischen Spezifität von Fermentmodellen der Zuordnung von Substraten mit polarisierbaren Atomgruppen. Bei der Auswahl der in Betracht kommenden Gruppen war die physiologische Aktivität derselben ein wichtiger Hinweis: Die Trichlormethyl- bzw. Halogenalkylgruppen müssen als Bestandteile des Chloralhydrats, des Voluntals (Urethan des Trichloräthylalkohols), des Bromurals (Bromisovalerylharnstoff), des Adalins (Bromdiäthylacetylharnstoff) usw., wichtigen Schlafmitteln, in – im Hinblick auf die Lage des Einschlußgleichgewichts – besonders günstige Wechselbeziehungen zum Einschlußsystembildner [vermutlich bestimmten Einschlußbezirken des Zentralnervensystems (17)] treten. Wir haben uns deshalb der Synthese von Substraten zugewendet, die als einschlußbegünstigende, polarisierbare Atomgruppen die Trichloracetyl-, Bromisovaleryl-, Bromdiäthylacetyl-Gruppe, ferner die Allyl- und Isopropyl-Gruppe (hyperkonjugierende Methylgruppen), wie auch Ureid-Gruppen (Barbitursäure-, Hydantointyp) enthalten. Zu den natürlichen, polarisierbaren, einschlußbegünstigenden Gruppen gehört u.E. der Phosphorsäurerest, mit ihm erreicht die Natur im intermediären Stoffwechsel (Gärung, Glykolyse usw.) dieselben Effekte – durch Ausbildung stabiler Einschlußsysteme als Zwischenstoffe – bei den enzymatisch beschleunigten Teilreaktionen. Wir prüfen z. Zt. die Richtigkeit dieser Vorstellungen durch Vergleich der Einschlußkatalysen von Hexose $\rightleftarrows$ Triose, Hexosediphosphat $\rightleftarrows$ Triosephosphat, ferner von Aminosäure $\rightleftarrows$ Polypeptid, Phospho-aminosäuren $\rightleftarrows$ Polypeptid + Phosphorsäure.

Die vorliegende Arbeit behandelt zunächst die Racematspaltung von Trichloracetylaminosäuren an Stärke (Ketteneinschlußsystembildner). In Kürze werden wir berichten über unsere Untersuchungen an den Polydextrinen (12) und vernetzten Polypeptiden (12) (Ringeinschlußsystembildner).

Wir haben der Racematspaltung von Aminosäuren den Vorzug gegeben, da wir diese als Substrate für die sterisch spezifische Oxydation zu verwenden beabsichtigen, und schließlich weil das Studium der Peptid $\rightleftarrows$ Polypeptid-Gleichgewichte eine Voruntersuchung zwecks Auffindung geeigneter polarisierender Gruppen notwendig machte.

Wir haben die Trichloracetylverbindungen einiger Aminosäuren hergestellt und ihre

Tabelle 1
Racematspaltung einiger *DL*-Aminosäuren und ihrer Acetyl-, Benzoyl- und Trichloracetylderivate an Stärke (Säulenlänge 1100 mm, Durchmesser 22 mm)

	Freie Aminosäure	Acetylaminosäure	Benzoylaminosäure	Trichloracetyl-aminosäure
Alanin	keine Aktivierung	keine Aktivierung	$[\alpha]_D^{20} = +10{,}2$ $[\alpha]_D^{20} = -9{,}8$	$[\alpha]_D^{20} = -18{,}3$ $[\alpha]_D^{20} = +22{,}5$
Norleucin	keine Aktivierung	keine Aktivierung	$[\alpha]_D^{20} = +9{,}6$ $[\alpha]_D^{20} = -9{,}9$	nicht untersucht
Leucin	keine Aktivierung	keine Aktivierung	nicht untersucht	$[\alpha]_D^{20} = -23{,}8$ $[\alpha]_D^{20} = +27{,}3$
Phenylalanin	keine Aktivierung	$[\alpha]_D^{20} = +12{,}5$ $[\alpha]_D^{20} = -10{,}9$	nicht untersucht	nicht untersucht

wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen durch Chromatographie an eine Stärkesäule spalten können. Tabelle 1 zeigt die beobachteten maximalen Drehungen der *L*- und *D*-Formen der Acetyl-, Benzoyl- und Trichloracetylderivate.

Man entnimmt Tab. 1, daß die *DL*-Formen der freien Aminosäuren nicht spaltbar sind, der Acetylderivate nur im Falle des Phenylalanins. Die Benzolderivate dagegen sind bereits von denjenigen Aminosäuren spaltbar, die als Acetylderivat nicht aktivierbar sind, die prozentuale Aktivierung beträgt etwa 30–50%. Eine optimale Spaltung gestatten jedoch die Trichloracetylderivate, wir schätzen, daß die beobachtete Aktivierung etwa 80–90% beträgt, eine genaue Angabe ist unmöglich, da es bisher nicht gelungen ist, die optisch aktiven Trichloracetylaminosäuren in reiner Form darzustellen: Bei dem Versuch, durch Acylierung die reinen *L*- und *D*-Formen zu gewinnen, scheint eine teilweise Racemisierung der betreffenden Aminosäuren einzutreten, zur Hydrolyse der an den Säulen aktivierten Trichloracetylverbindungen waren die gewonnenen Mengen zu gering, um den Drehwert der freien Aminosäuren mit genügender Genauigkeit ermitteln zu können. Der Drehungsendwert läßt sich z. Zt. nur durch Extrapolation der Aktivierungskurven abschätzen.

Den Abbildungen 1–3 entnimmt man die Menge in mg pro Fraktion und die beobachtete spezifische Drehung. Es fällt auf, daß in keinem Falle das Maximum der in den Proben enthaltenen Substanzmenge mit dem Null-Wert der Drehung zusammenfällt. Eine Erklärung für diese Tatsache läßt sich z. Zt. nicht geben.

Als Entwickler bei allen beschriebenen Racematspaltungen dienten reines, destilliertes Wasser, soweit die Löslichkeit der untersuchten Verbindungen es erlaubte, andernfalls Wasser-Methanol-Gemische. Ein Zusatz von Methanol erwies sich in allen untersuchten Fällen als nachteilig, wie der Vergleich folgender Werte der maximalen Aktivierung von Trichloracetylalanin in Wasser bzw. Methanol-Wasser = 1:4 zeigt:

Wasser $[\alpha]_D^{20} = -15{,}8$ $[\alpha]_D^{20} = +22{,}6$

Methanol-Wasser = 1:4

$[\alpha]_D^{20} = -13{,}5$ $[\alpha]_D^{20} = +17{,}1$

Die Darstellung der *DL*-Trichloracetyl-(*TCA*)-Aminosäuren erfolgte analog den Trifluoracetylverbindungen (18), am zweckmäßigsten durch Umsetzung der entsprechenden Aminosäure mit Hexachloracetanhydrid. Die Abtrennung der Reaktionsprodukte geschah durch mehrmalige Extraktion mit Petroläther, in welchem die Trichloressigsäure gut löslich ist, während die gebildeten *TCA*-Aminosäuren nahezu unlöslich sind. Die Ausbeute an den umkristallisierten Präparaten beträgt etwa 85%. Die *TCA*-Aminosäuren sind starke organische Säuren, sie sind in Alkohol, Äther, Chloroform, Dioxan und Aceton gut löslich, in Wasser schwerer löslich, ihre Löslichkeit sinkt mit steigender Kettenlänge. Entsprechend ist auch *TCA*-*DL*-Phenylalanin schwerer löslich in Wasser als die niederen aliphatischen Aminosäuren. Die Trichloracetylgruppe ist bereits durch 1 bis 2 std. Stehen in 1/10 *n* Natronlauge bei Zimmertemperatur abspaltbar.

Kürzlich berichteten H. Krebs, J. A. Wagner und J. Diewald (19) über die Aktivierung von Ammoniumsalzen einiger Acyl-

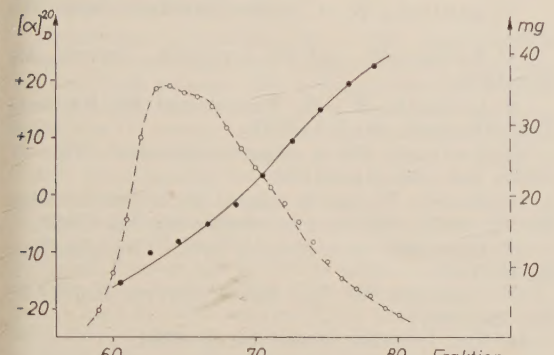


Abb. 1. Chromatographische Aktivierung von Trichloracetyl-*DL*-alanin an Stärke
0,482 g in 15 ml Wasser gelöst
Säulenlänge: 1100 mm; Durchmesser: 22 mm
Entwickler: destilliertes Wasser
Fraktionsgröße: 2,5 ml

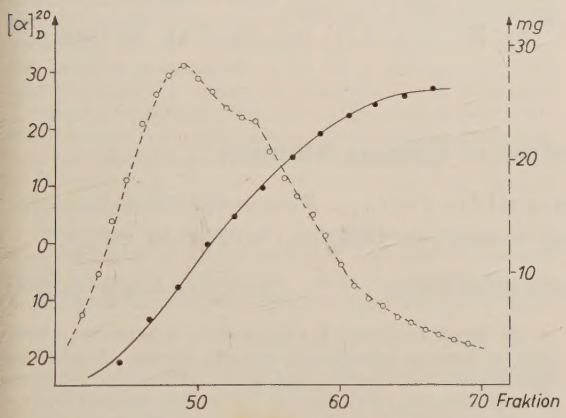


Abb. 2. Chromatographische Aktivierung von Trichloracetyl-*DL*-leucin an Stärke
0,6011 g in 10 ml Methanol-Wasser (2:3)
Säulenlänge: 1140 mm; Durchmesser: 22 mm
Entwickler: Methanol-Wasser (2:3)
Fraktionsgröße: 2,5 ml

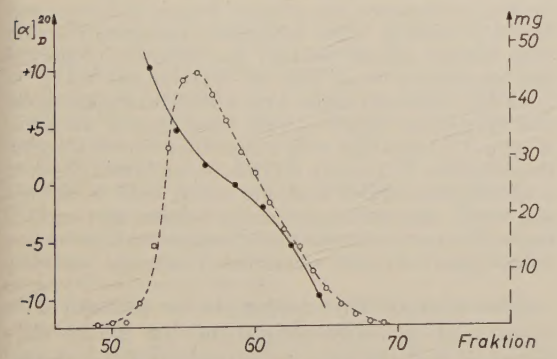


Abb. 3. Chromatographische Aktivierung von Benzoyl-*DL*-alanin an Stärke
0,4892 g in 15 ml Methanol-Wasser (2:3)
Säulenlänge: 1100 mm; Durchmesser: 22 mm
Entwickler: Methanol-Wasser (2:3)
Fraktionsgröße: 2,5 ml

aminosäuren sowie der Mandelsäure und einiger Derivate an Stärke. Wir können diese Ergebnisse bestätigen, jedoch gelang uns eine 95%ige Aktivierung der Mandelsäure (Abb. 4).

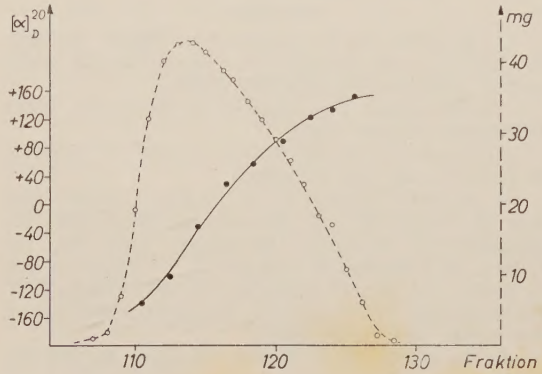


Abb. 4. Chromatographische Aktivierung von *DL*-Mandelsäure an Stärke
0,6082 g in 5 ml Wasser-Methanol (1:1)
Säulenlänge: 1100 mm; Durchmesser: 22 mm
Entwickler: destilliertes Wasser
Fraktionsgröße: 2,5 ml

Präparativer Teil

Die Trichloracetyl-*DL*-aminosäuren erhielten wir auf folgende Weise:

0,02 Mol der entsprechenden *DL*-Aminosäure werden mit 0,022 Mol Hexachloracetanhydrid unter Kühlung zusammengegeben, wobei unter starker Erwärmung die Aminosäure in Lösung geht. Nach Beendigung der heftigen Reaktion versetzt man mit 80–100 cm³ absolutem Äther, erhitzt $^1/_2$ Stunde am Rückfluß; trennt gegebenenfalls von der nicht umgesetzten Aminosäure ab, verdampft den Äther i. V. und extrahiert den Rückstand mehrmals mit je 100 cm³ absolutem Petroläther unter Erwärmung auf dem Wasserbad. Die ungelöste *TCA*-Aminosäure wird aus Benzol, gegebenenfalls auch aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 85 bis 90% d. Th.

TCA-DL-Alanin: $C_5H_6O_3NCl_3$, F. 159° (20), Mol.-Gew. 234,48 (Mol.-Gew. gef. 239 durch Titration mit 1/10 *n* NaOH gegen Phenolphthalein). Prismen aus Benzol und Wasser.

TCA-Glycin: $C_4H_4O_3NCl_3$, F. 131–132°, Mol.-Gew. 220,45 (Mol.-Gew. gef. 225). Prismatische Nadeln aus Benzol.

TCA-DL-Phenylalanin: $C_{11}H_{10}O_3NCl_3$, F. 126–127°. Mol.-Gew. 310,57 (Mol.-Gew. gef. 312,5). Prismen aus Benzol.

TCA-DL-Leucin: $C_8H_{12}O_3NCl_3$, F. 134,5°, Mol.-Gew. 276,56 (Mol.-Gew. gef. 279). Prismen aus Benzol und Wasser.

Zusammenfassung

Von den 3 Typen hochmolekularer Einschlußsystembildner wird in der vorliegenden Mitteilung die Racematspaltung von *DL*-Aminosäuren an Stärke (Kettenschlußsystembildner) untersucht. Ausgehend von den früheren Untersuchungen über die Bedeutung polarisierbarer Atomgruppen bei der Bildung von Einschlußsystemen, sowie von der physiologischen Aktivität der Trichlormethylgruppe wurden die

Trichloracetylderivate von *DL*-Aminosäuren bereitet, die sich bis zu 90% der optimalen Drehung in die enantiomorphen Formen spalten ließen. Die Aktivierbarkeit der Acylderivate der *DL*-Formen von nicht-aromatischen oder -heterocyclischen Aminosäuren erreicht bei den Trichloracetylderivaten ihr Optimum.

Schrifttum

1) 31. Mitt. von W. Lautsch u. Mitarb. 30. Mitt. W. Lautsch, H. Rauhut, W. Grimm und W. Broser, Z. Naturforschg. **12b**, 307 (1957).

2) Auszug aus Diplomarbeit D. Heinicke, Freie Universität (Berlin 1957).

3) Lautsch, W., G. Manecke und W. Broser, Z. Naturforschg. **8b**, 232 (1953).

4) Porter, W. und H. K. Irig, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1919 (1923); H. Martin und W. Kuhn, Tagungsheft d. Deutschen Bunsenges. Band **16**, 152 (1941); M. Kotake, T. Sakan, N. Nokomuva und S. Sensuh, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2973 (1952); C. S. Berlingozzi, G. Serchi, G. Adembri, Spirimental Sec. Chem. Biol. **2**, 89 (1951).

5) Lautsch, W. u. Mitarb., Naturw. **38**, 208–211 (1951).

6) Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann und H. Gnichtel, Angew. Chem. **66**, 123 (1954).

7) Lautsch, W. u. Mitarb., Kolloid-Z. **138**, 129 (1954).

8) Broser, W. und W. Lautsch, Naturw. **40**, 220 (1953).

9) Lautsch, W., W. Broser und Kl. Becker, Z. Elektrochem. **61**, 174 (1957).

10) Lautsch, W. u. Mitarb., Kolloid-Z. **144**, 91 (1955). Vgl. Abb. 6a und 6b.

11) Broser, W. und W. Lautsch, Z. Naturforschg. **8b**, 711 (1953); W. Broser, ebenda **8b**, 722 (1953).

12) Lautsch, W. u. Mitarb., Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 33 (1957).

13) Lautsch, W. und R. Wiechert, Kolloid-Z. **153**, 103 (1957).

14) Vgl. 10) Abb. 11 und 14, S. 96/97.

15) Siehe 10) Abb. 21, S. 103.

16) Siehe 10) Abb. 15–16, S. 98–99, sowie Abb. 22a und b, S. 104, ferner W. Lautsch, W. Bandel und W. Broser, Z. Naturforschg. **11b**, 282 (1956).

17) Eichholtz, F., Lehrbuch der Pharmakologie, S. 183 (Berlin 1947).

18) Weygand, F., Angew. Chem. **64**, 136 (1952).

19) Krebs, H., J. A. Wagner und J. Diewald, Chem. Ber. **89**, 1275 (1956).

20) Rouwin, E. J., Org. Chem. **18**, 129 (1953).

The Fine Structure and Properties of Fibrous Alumina †)

By John H. L. Watson) (Detroit, Mich.), Aristides Vallejo-Freire**) (Sao Paulo), Persio de Souza Santos**) (Sao Paulo) and Jonathan Parsons*) (Detroit, Mich.)*

With 11 figures in 15 details and 1 table

(Received December 20, 1956)

Introduction

"Fibrous alumina" is the name given by Wislicenus (1) to the voluminous fibrous form of alumina which "grows" on the surface of amalgamated aluminum in contact with moist air, sometimes reaching the length of one foot or more.

Its morphology and formation show similarity in some respects to plant fibers as first described by Wislicenus (2, 3) in optical microscope studies. Due to its high specific surface after dehydration, it has been used extensively as an adsorbent in chromatography (3). From the present knowledge of alumina compounds (4, 5, 6), the information in the literature about the composition and structure of fibrous alumina is conflicting. Wislicenus (2) states that fibrous $Al(OH)_3$ is first formed by the reaction of water with the "activated aluminum" and that there is a "splitting off of water; $Al(OH)_3$ becoming the fully dehydrated Al_2O_3" through intermediates like Hydrargillite and Diaspore. However, from what is known about the dehydration of aluminum hydroxides (7) this loss of water is not likely to occur. Kuhn, listing substances which can be used as adsorbents, reports fibrous alumina as amorphous- or gamma-Al_2O_3 (8). Holmes describes fibrous alumina as aluminum hydroxide formed by the reaction of aluminum with water (9). Mellor reports compositions of $Al(OH)_3 \cdot H_2O$ and $Al_2O(OH)_4$ for fibrous alumina and rapid oxidation of aluminum amalgam in moist air with formation of a dark reddish powder instead of fibrous alumina (9a). Weiser (10) reports that Neogi and Mitra (11) obtained fibrous alumina of the composition $Al_2O_3 \cdot 4\,H_2O$ by a modification of Wislicenus' procedure, but he did not confirm it. However, the alumina formed in Neogi and Mitra's method with aluminum amalgam reacting with barium nitrate solution has different properties and appearance from that of Wislicenus' (11). It looks like iridescent scales with different morphological and crystalline structure (12) from fibrous alumina. Rinne (13) has found with x-rays that fibrous alumina is amorphous. Ambronn (14) has shown that it presents a birefringence which is strong in air, weak in alcohol and hardly detectable in Canada balsam, and according to Wiener's theory (15) he considered it to be due only to pure rod double refraction of isotropic particles.

The aim of this paper is to present the results of a re-investigation by x-ray diffraction and electron microscopy of the structure, composition and properties of fibrous alumina, as a part of a larger project on the morphology of colloidal aluminum hydroxides (12, 19, 20, 31).

†) This work has been aided in part by grants from the Conselho Nacional de Pesquisas do Instituto Butantan. It was presented in part before the fourth International Congress of Crystallography in Montreal, July 1957.

*) Edsel B. Ford Institute for Medical Research, Detroit, Michigan, U.S.A.

**) Laboratorio de Virus, Instituto Butantan, Sao Paulo, Brasil.

Materials and methods

Preparation of samples (3). – The samples were prepared by washing 1 inch squares of 99.9% aluminum foil with fresh acetone, 10% sodium hydroxide solution and distilled water, and then amalgamating them slightly in 1% mercury chloride solution for one minute. The foils were washed again 2 or 3 times in distilled water, dried rapidly between filter papers and placed in Petri dishes. An intense growth of white fibers of various lengths was observed soon after and the fibrous alumina was collected 24 hours later. Aluminum foil was preferred because the growth is much more abundant and the fibers larger with it than with granular aluminum as used by Wislicenus (3). A final washing with 95% alcohol after amalgamation increased the amount of fibers. The sample prepared thus is Wislicenus' "fibrous alumina, freely grown" (3).

The aluminum amalgam was prepared according to Biltz and Biltz (16) in order to study the structure of the dark grey powder formed in moist air for comparison with fibrous alumina.

Solubility. – To compare the behaviour of fibrous alumina with amorphous aluminum hydroxide precipitated from aluminum salts towards diluted acids, the rate of solubility was tested in 0.1% hydrochloric acid according Kraut's technique (17): about 2–3 mg of the samples were added to 10 ml of boiling 0.1% HCl and the time for complete dissolution was measured. According to Kraut (17) and Willstaetter et al. (18), if the sample is not completely dissolved after 2 minutes, it is not amorphous aluminum hydroxide but a mixture of Boehmite and Bayerite, which is soluble only in more concentrated HCl solutions.

Ignition of the samples. – In order to investigate the water content of fibrous alumina, samples of large and small fibers were heated for 1 hour in a muffle furnace at different temperatures listed in table 1. Loss of water

Table 1

Experimental percentage loss of weight of fibrous alumina on ignition

Temperature (°C)	120	260	400	820	1000
Small fibers	13.6%	32.5%	31.8%	35.4%	39.9%
Large fibers	—	31.7%	31.4%	37.5%	40.9%

Theoretical loss of weight on ignition of alumina hydrate

$Al_2O_3 \cdot H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 4H_2O$
15.0%	26.2%	34.7%	41.4%

was observed in all samples and the percentage loss is reported in the table. After heating, the samples were examined by electron microscopy and x-ray powder diffraction to identify their crystalline structure and to compare them with the known products of the thermal dehydration of aluminum oxide hydrates (4, 6, 7).

Birefringence was looked for in the samples by examining them in air with a polarizing microscope.

X-ray diffraction and electron microscopy. – For x-ray powder diffraction the fibrous alumina was mounted in a Debye-Scherrer camera in a Norelco[1]) instrument as described earlier (19, 20).

For electron microscopy many of the specimens were prepared, dry or water suspended on the usual Formvar films and examined as reported earlier (19, 20)[2]). Other specimens were obtained by embedding the larger fibers in a mixture of methyl and *n*-butyl methacrylate without dehydration, to avoid structural changes influenced by the alcohol. Ultrathin sections of these were cut and mounted. Still other specimens were examined by a variation of the carbon replica technique. Most of the observations reported here were made from specimens mounted by this method. In this, the specimen was blown dry, or dried from a water droplet, upon a clean glass slide. This was coated with a thin carbon film in an evaporator[3]), and the resulting carbon film was floated off the glass slide and partly etched in H_2O, HCl or KOH depending upon the particular preparation. This method of preparing powder dispersions is advantageous in relation to the other methods (1) because it gives the complete morphology of the material, (2) because it presents the powder in such a way that it is held rigidly in an inert, strong supporting film with a minimum opportunity for movement under the electron beam and (3) because control of the etchant material yields a more informative electron micrograph, allowing unlike materials to be distinguished and three dimensional properties to be made more obvious. This method of supporting powder dispersions has not been reported before and will be the subject of a separate paper by one of the authors[4]).

Results

Observations on the preparation of the samples. – It was observed, in agreement with Weiser (10), that if water was not in excess on the surface of the aluminum foil, large white fibers grew rapidly from the so-called "active-regions" (3) and if water was in excess, only a slimy growth composed of very small fibers was observed. However, if the aluminum foil after amalgamation was placed inside a desiccator over anhydrous $CaCl_2$, only a film of oxide and no growth of fibrous alumina was observed. These observations seem to indicate that there is an optimum amount of water on the surface of the aluminum foil for the formation of the fibers. It was observed also that during the growth of fibers there was a considerable rise of temperature in the aluminum foil and that water vapor always condensed on the cold surfaces inside the Petri dishes. The fibers thus obtained were extremely friable and had a very low density, as compared with the usual aluminum oxides or hydroxides (3, 4). From these observations it could be predicted that whatever was the nature and orientation of their component parts, they would be loosely bound. It was observed that the long fibers grew from single spots

[1]) North American Philips Co., Inc., Debye-Scherrer camera, 114 · 59-mm.

[2]) R. C. A., Electron Microscope, EMU-2B.

[3]) Optical Film Engineering Company, Inc., Philadelphia 33, Pa., Model No. SC-3.

[4]) John H. L. Watson: unpublished investigations on the carbon-mounting of fine particles and ultrafine crystals for electron microscopy, presented at the annual meeting of the electron microscopy, presented at the annual meeting of the Electron Microscope Society of America, Madison, Wisconsin, Sept., 1956. [J. Appl. Phys. **26**, 11, (1955).] Also, Anal. Chem. **29**, 562 (1957.)

on the aluminum surface, and that the growth proceeded until a hole was formed in the foil and then it stopped. These foils still have ability to react with water, because placed in distilled water, a vigorous reaction was observed with production of hydrogen and formation of a white, translucent gel, similar in appearance to the amorphous aluminum hydroxide gels (17, 18). This reaction also occurred without production of fibrous alumina if the amalgamated aluminum foil was placed in water instead of moist air. If a very strong amalgamation was made on the aluminum foil, so that a liquid film of mercury covered it, no growth of fibrous alumina appeared, but only a formation of a dark grey powder identical to that produced when moist aluminum amalgam is left in air (9a). This powder has been examined by x-ray diffraction for identification of its constituents. On the other hand, a black precipitate was formed when the strongly amalgamated foil or aluminium was placed in water at room temperature, identically as in the preparation of Bayerite by the method of Fricke and Jockers (21).

Solubility and water content. – The results of all tests were the same for both large and small fibers, which indicated that the only difference consisted in their size and not in their structure or composition.

All the samples dissolved in less than one minute in 0.1% HCl, indicating that the fibrous aluminas had the same reactivity towards diluted HCl as amorphous aluminum hydroxide gels. It was further observed that some unidentified gas, probably adsorbed or occluded in the sample, was liberated when the fibrous alumina dissolved in the HCl. Fibrous alumina raises the p_H of the water when suspended in it.

The ignition of fibrous alumina (table 1) showed that at temperatures ranging from 260 to 820° C approximately the same amount of water could be driven off. Therefore, fibrous alumina contains water which could be adsorbed to an oxide or chemically combined in a definite hydroxide or oxide hydrate.

Amorphous x-ray diffraction patterns were obtained for the ignited products at all temperatures except at 820° C and 1000° C where the crystalline pattern of cubic γ-Al_2O_3 was observed.

X-ray diffraction. – Only amorphous bands at 5.71, 3.60 and 2.19 A. U. were observed in the powder x-ray diffraction pattern of both large and small fibers. However, these bands coincided with those produced by the plastic capillary tubes in which the samples were examined. The 4.5 A. U. band reported for amorphous alumina by Stumpf et al. (4, 7). was not observed. Only amorphous bands in the positions of those of Parlodion or Formvar were observed by electron diffraction. These amorphous patterns from both electron and x-ray diffraction were maintained for months if the samples were kept in the solid state, but their patterns became

Fig. 1. Fibrous alumina prepared by slight amalgamation of Al foils, and long fibers grown in moist air until no more growth was observed, × 64,000
For electron microscopy the sample was sprayed from an atomizer upon a slide on which was a surface of distilled H_2O. This was allowed to dry and then carbon was evaporated upon it vertically at a distance of 8.7 cms with a vacuum less than 0.3 microns. The replica was removed with 6N HCl. The replicas were washed 3 times in distilled H_2O and mounted positive side up. Micrograph shows large, macroscopic material, longitudinal structure and tearing, weak transverse structures, and fine background fibrils

crystalline, if the samples were suspended in water and left to age. Fiber x-ray diffraction patterns were not obtainable from single large fibers of fibrous alumina.

The dark grey powder formed on aluminum amalgam or strongly amalgamated aluminum in air gave a crystalline x-ray powder pattern which showed the lines of mercuric oxide and of aluminum metal, as identified by the A.S.T.M. card index, being different from fibrous alumina.

Birefringence. – All the samples exhibited progressive extinctions for the successive fiber bands when examined in the polarizing microscope. The larger fibers showed complete extinction and exhibited interference colors. Some nonfibrous particles were observed in small proportions in the samples which exhibited little, if any birefringence. It was observed also that the liquid used for measuring the refractive index destroyed the fibrous structure of the samples (3) and no data were obtainable.

Electron microscope observations. – No attempt will be made to break up these observations under separate headings either of sample or preparation because the appearances were consistent from sample to sample although the occurrence of certain types of morphology often varied in amount from micrograph to micrograph or specimen to specimen. In general, an attempt will be made only to present adequately the type

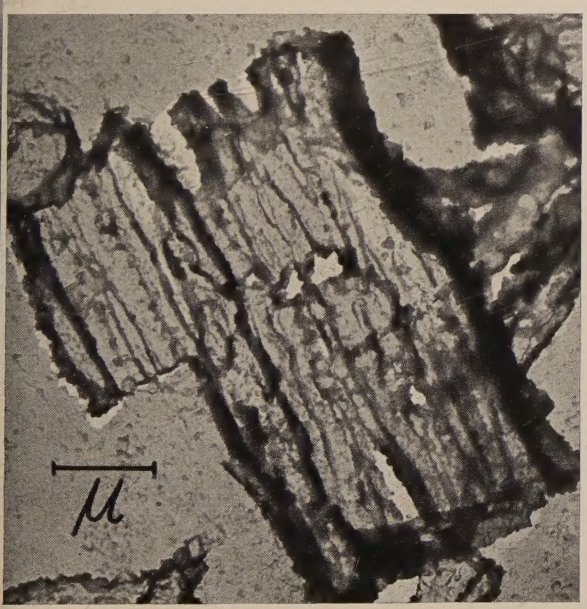


Fig. 2. Fibrous alumina, × 13,500, showing structures in a well etched, macroscopic piece of the material

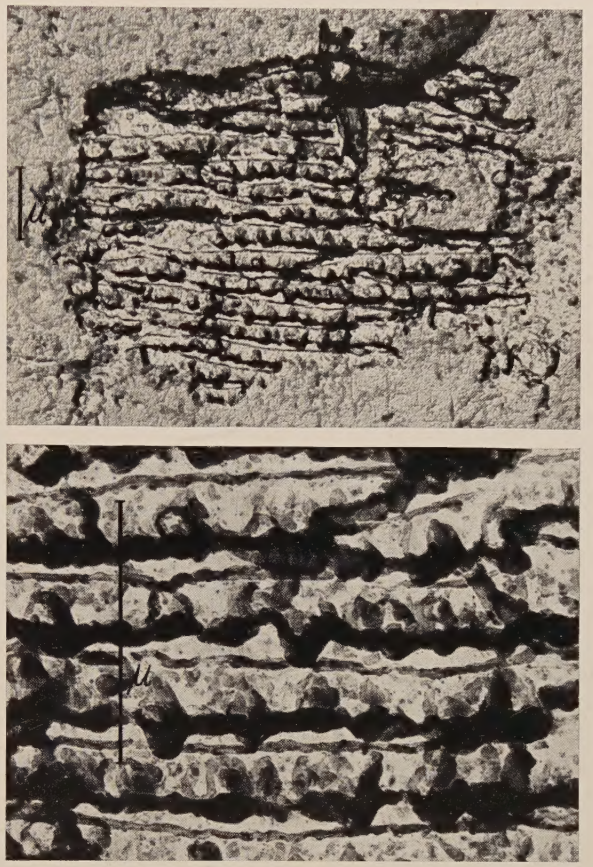


Fig. 3. Fibrous alumina, A, × 9,000, B, × 34,000. Sample prepared much as that in fig. 2 but the etchant to remove the carbon from the glass slide was aqua regia, diluted 1 :1 with distilled H_2O, followed by several washings in distilled H_2O and immersion in 0.28N KOH and again several washings in distilled H_2O. The carbon films were mounted film side up and shadow cast with chromium at 30 degrees at 7 cms. Much of the alumina was probably dissolved but much remained, including the sheet of material shown. This had a periodic structure shown at two magnifications in the figure

of structures observed. The term 'fiber' will be reserved for the 200 A.U. fibers, and 'fibrils' will be used for smaller fibrils which are the main constituent of the fibers. It was immediately obvious that there were two distributions as far as size was concerned: large sheets of opaque material, many microns in diameter, and fibers and fibrils single or arranged in bundles.

The large sheets seemed to possess an inherent structure of their own and were observed in many specimens. In a usual powdered dispersion, carbon-replicated with a very light HCl etch, a representative field is shown in Fig. 1. The macroscopic sheets were often observed to have the longitudinal fibrous structure illustrated here. The sheet

seemed to tear easily along its length. There was some cross structure also but this appeared to be less definite. Fine fibrils are visible in the background.

Fig. 2 shows these structures more completely in a well-etched carbon replica. The fine background fibrils are gone. The sheets are left as replicas only and some of their surface structure is seen. Again, a longitudinal structure is observed to exist with tearing along the length of the sheet. Fig. 3 shows another macroscopic fragment of this material wherein the etched carbon replica has been shadow-cast with chromium metal *after* a relatively slight etch. In this the complete structure of the macroscopic sheet is made dramatically visible. Over the width of the sheet there are heavy, rough areas with transverse structure which alternate with relatively smooth fibers. These fibers are about 200 A.U. in diameter and are separated periodically by distances of about 0.3 microns. The heavy, rough areas may be particulate in nature and be the source of the rounded particles described below. The tendency for tearing along the length of the fragments would be explainable from these observations. In the background of fig. 3A are many particles and short fibers which are also about 200 A.U. in diameter. These sheets may constitute a kind of shell inside of which are located the 200 A.U. diameter fibrils. In this manner they might act as a wall for the fibers and fibrils, as pictured by Wislicenus (2).

In addition to the macroscopic material there is a distribution of exceedingly fine structures in the samples most of which were observable at best contrast and resolution in carbon-replicated preparations but whose

Fig. 4. Fibrous alumina, × 46,000, the material directly upon a Formvar supporting film. A. Fibers about 200 A. U. in diameter. At the arrow and elsewhere are bundles of fibrils. There is a loose longitudinal orientation of the fibers. B. A close packed bundle of fibers and fibrils is illustrated

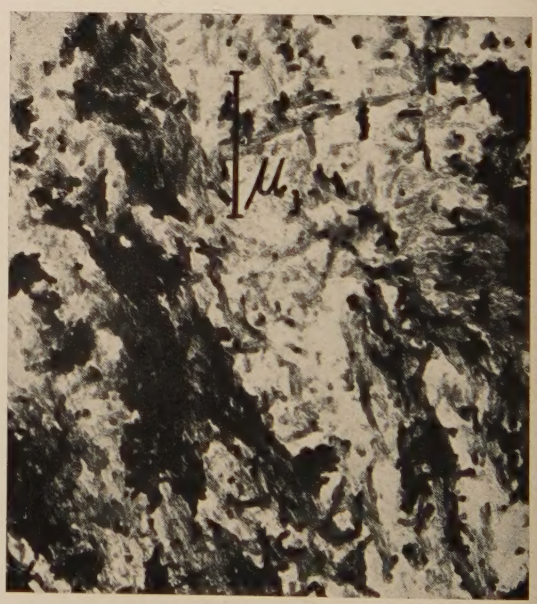


Fig. 5. Fibrous alumina, × 19,000. The specimen heat-treated for one hour at 820°C. The specimen was kept in a dessicator after heating and then distributed as a dry powder upon a clean, dry glass slide and placed immediately in the evaporator. Carbon replication was done at 8.7 cms at less than 0.3 microns pressure. The films came away easily in distilled water. The specimen in the figure was further etched by KOH and distilled H_2O washings. Many 200 A.U. fibers are visible and some internal structure is seen in many of them. Much of the morphology is apparently left unchanged by heating

existence was demonstrable also in the ordinary powder dispersions. First there were short fibers occurring singly or in bundles as illustrated in fig. 4A. These were about 200 A.U. in diameter and were themselves composed of longitudinal arrangements of *even smaller* fibrils. The 200 A.U. fibers were probably originally oriented side by side as in fig. 4B, but must have been very fragile and easily broken off both longitudinally and transversally, as shown by the wide range of lengths found in the samples. These were demonstrated more clearly in carbon replicas of heated specimens, fig. 5. In this figure also these fibers were seen to be themselves bundles of still smaller fibrils of diameter about 50 to 80 A.U. It is important to observe that the heating at 820°C has left the

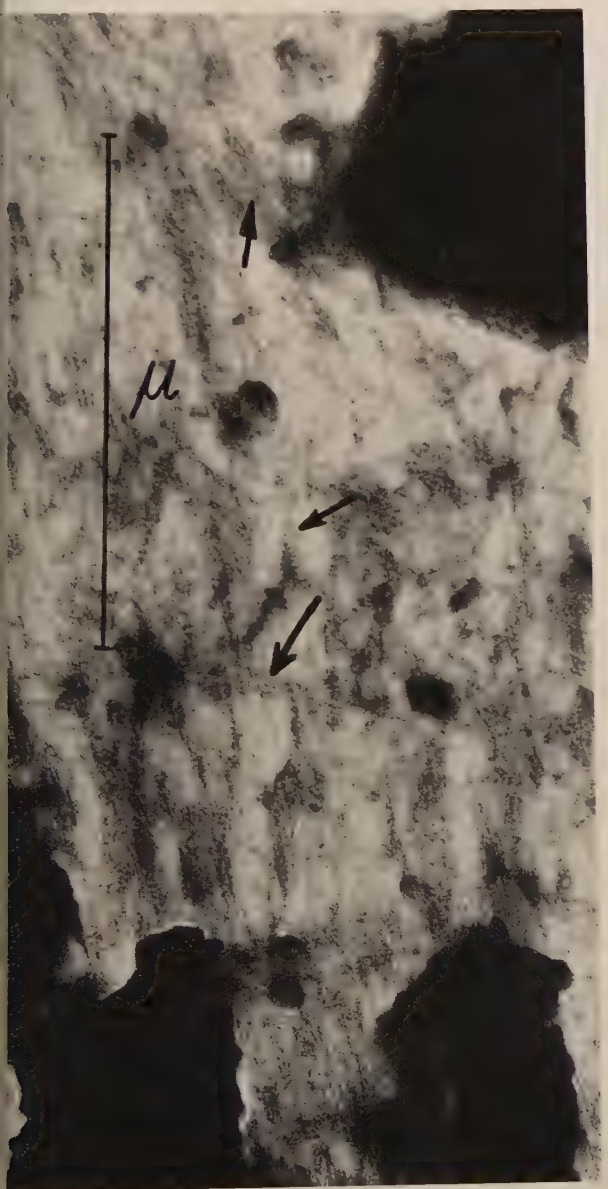


Fig. 6. Fibrous alumina, × 67,000. The fine fibrils at high magnifications are shown originating from the macroscopic material. Discrete discontinuities are observable at some locations (arrows) along the fibrils. In the background are particulates possessing structure. Some have a dense center with concentric ring structures

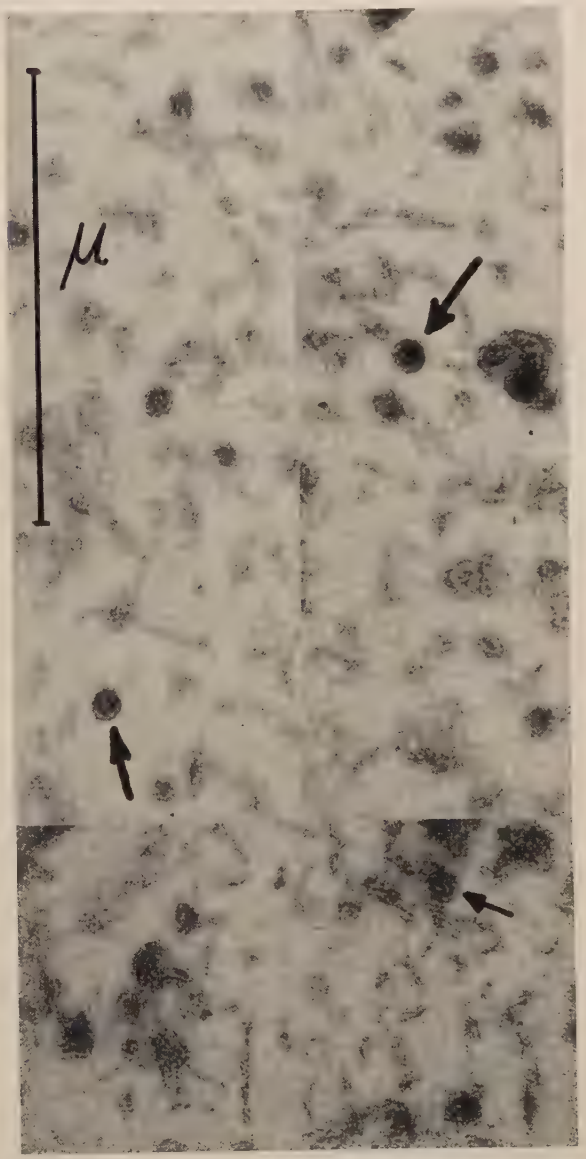


Fig. 7. Fibrous alumina, × 60,000. The fine fibril fragments and particles are observed in the background of these micrographs. Many of the particles are straight-edged, as if crystalline. Many have a dense central core and concentric dense layers about this core (arrows). Many of the fibrils possess inherent discontinuities along their lengths as if they are basically particulate

organization of the fibers unchanged, in spite of the driving off of water and crystallization into γ-Al_2O_3. From this micrograph an alternate conclusion might be drawn, that these fibers could be hollow tubes about 200 A.U. diameter, but in *other* micrographs the existence of *single* fibrils of 50 to 80 A.U. diameter are demonstrable. Consequently the conclusion that these fibers were bundles of smaller fibrils was authenticated, such fibrils being shown by arrows in fig. 6. These fibrils were seen to originate from the large macroscopic material described earlier. They are easily broken up, and short separated fibrils were seen dispersed in the background together with small, discrete particles. The fibers, fibrils and the sheets were by far the main components of the samples. The discrete particles seem to have a central dark core surrounded sometimes with more than one concentric dense area which is apparently a true structure and not a Fresnel diffraction artifact. In fig. 7 several of these particles are shown at higher contrast and magnification. They have a minimum diameter of about 300 A.U. and the tiny dense area in the middle is about 60 A.U. diameter. These particles often have straight edges, suggestive of crystalline nature. They might be oxidized particles of aluminum, detached from the foil during the growth of fibrous alumina and possess a central core of aluminum and an external oxide.

Fig. 8 shows further examples of these structures. *A* is at low magnification to give an overall description of the field, to show the fibrils originating from a piece of macroscopic material and to show the dispersion of short broken fibrils and single particles. *B* demonstrates the fibers and particles at a higher magnification. The ultimate fibrils are the main component of the samples and discontinuities along their lengths indicate that they are likely composed of a linear arrangement of single particles of $Al(OH)_3$,

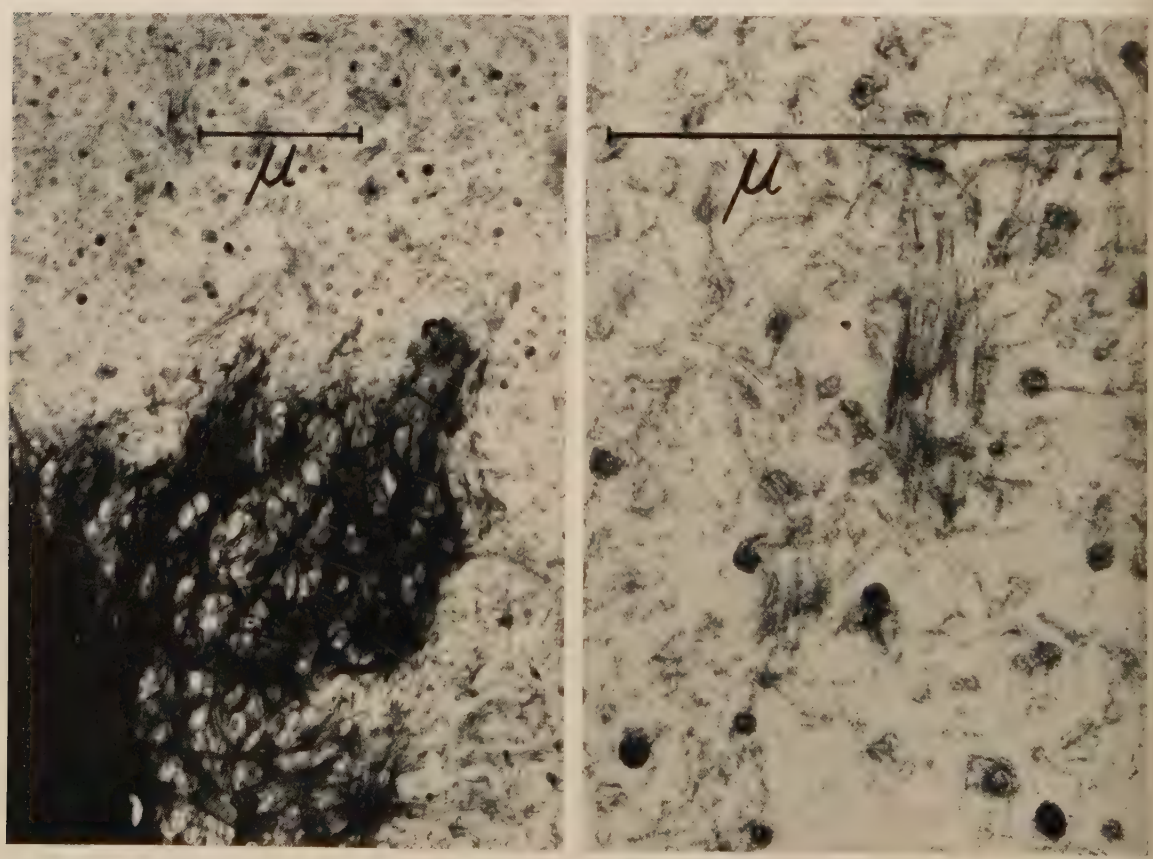


Fig. 8. Fibrous alumina, *A*, × 21,000; *B*, × 67,000. Same sample and electron microscopy identically as fig. 2. Micrographs show in *A* the over-all picture of fine fibrils emerging from a macroscopic material, and a background of broken, shorter fibrils and fine particulates. In *B*, are shown the ultra fine structures at higher magnification. The discontinuities along the fibrils are observed and the structure in the particles is seen

40–50 A.U. in diameter. Further evidence for this is given later.

The extreme friability of the fibrous alumina and its disintegration in water suspension account for difficulty of handling and for inability to obtain refractive index measurements when it is suspended in liquids. Fibrils are apparently oriented parallel to each other in the fibers in bundles about 200 to 300 A. U. thick. Presumably there are about 4 to 6 of the fibrils in such a bundle. This orderly arrangement of fibers and particles in the macroscopic material and organization of fibrils within the fibers is remarkable for a non-living substance of this kind and accounts for its description as similar to a plant fiber (1,2, 3). Osmotic growths of inorganic substances would possibly have a similar structure.

Although care was taken to preserve the geometry of the alumina and to orient it during the embedding, the sectioning experiments were unsuccessful. The sections were probably too thick and useful information was not obtainable from them. In the sections the general fiber shape was observed to be maintained during the embedding and sectioning. When the sections were cut along the length of the fiber a linear orientation was observed but the structure is not well oriented macroscopically and a fiber x-ray diffraction pattern would be difficult to obtain. There was a demonstrable lack of compactness and cohesion, especially transversely.

Additional observations were made on samples which were left to age in water for some months. These lost their fibrous nature and at first appeared macroscopically as a whitish, translucent, voluminous gel similar to the gels of amorphous aluminum hydroxide (19). In the electron microscope, particles of diameter about 100 A.U. and more were observed to orient into relatively large fibrous chunks, about one micron across, when these samples were suspended in water or mounted dry. After one day a large amount of very long fibers was observed and by further aging a mixture of these with triangular somatoids and hexagonal and rectangular crystals was observed (19, 20). Fig. 9 shows a typical field mounted directly upon Formvar. The tiny fibers are less than 50 A. U. in diameter. Fig. 10 shows a carbon replication partially etched with HCl. The fibers in the background show *particulate* structure (see arrows) along their length in the order of 50 A. U. The somatoids and rectangular crystals have been partially etched away. A rather poor but definite Bayerite pattern is obtained by x-ray diffraction in these aged samples.

Fig. 9. Fibrous alumina, × 51,000, aged 4 months in water at room temperature. A drop of the sample was mounted directly upon a Formvar film. The horn-shaped Bayerite somatoids are seen against a reticulum of fine, fibrillar, gel-like material

Discussion

Structure and composition. – The results of this work on the chemical composition and structure of fibrous alumina may be summarized as follows: a) water can be driven off from fibrous alumina by heating the samples for one hour in air at temperatures above 150°C; b) the amount of water driven off between 260 and 820°C is closer to the composition $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, and at 1000°C to $Al_2O_3 \cdot 4\,H_2O$; c) it is amorphous to x-rays and electrons, as found by Rinne (13); d) ignited fibrous alumina is amorphous to x-rays, but over 820°C is cubic γ-Al_2O_3; e) it is different chemically from the dark grey powder formed on aluminum

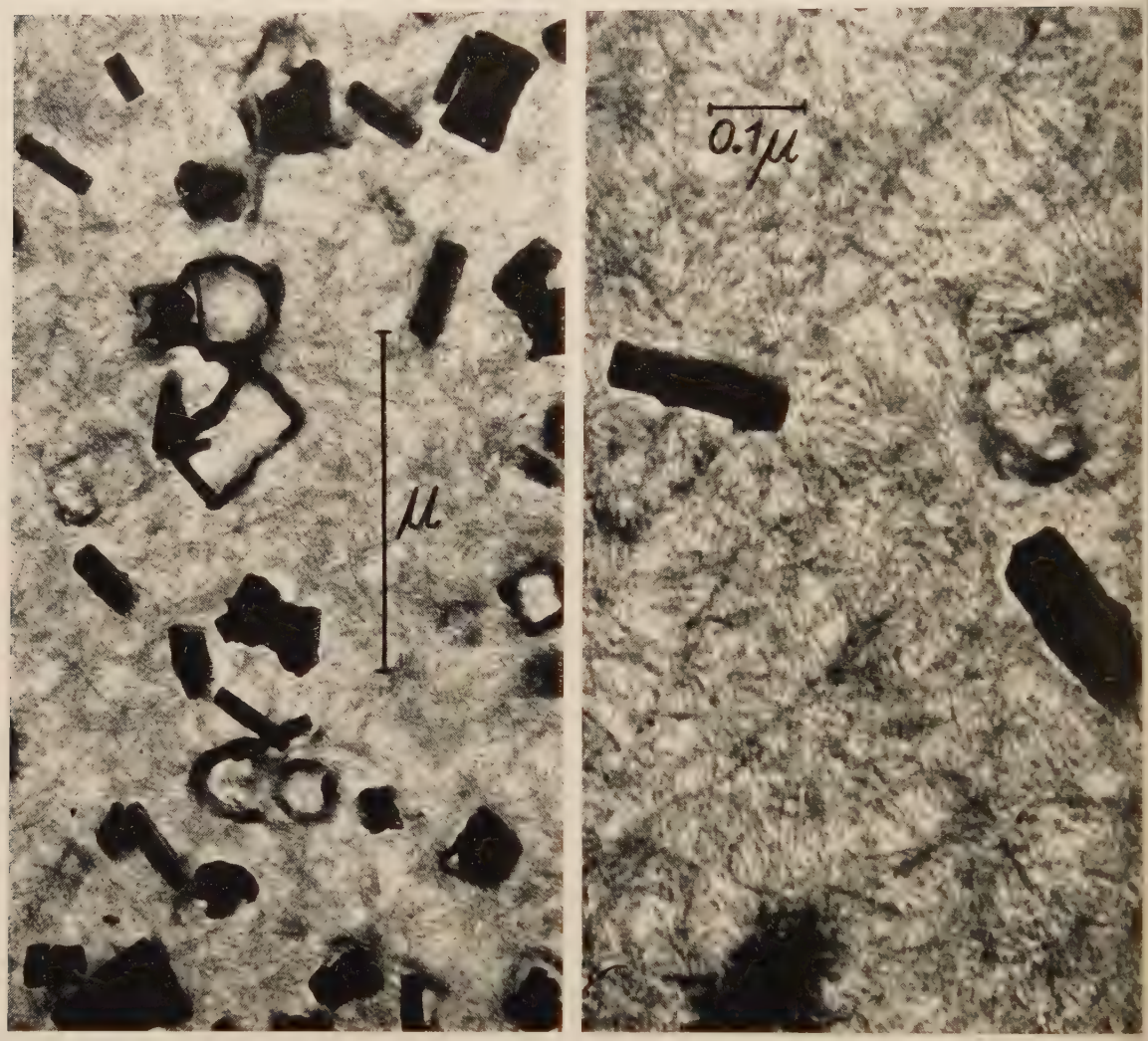


Fig. 10. Fibrous alumina, A, × 44,000, B, × 110,000, aged 4 months at room temperature. Solution was pipetted onto a clean, glass slide and allowed to dry. Carbon was deposited upon it at a distance of 8.7 cms at a pressure of less than 0.03 microns. The film was removed from the glass by distilled H_2O alone. The specimen was etched with 6N HCl and washed with distilled H_2O several times. Many of the horn-shaped and rectangular somatoids were etched away. These fibrils in background have structure along their length ~ 50 to 100 A. U. in diameter

amalgam or strongly amalgamated aluminum in moist air, which is composed mainly of mercuric oxide and aluminum metal, as was shown by x-ray diffraction; f) it has the same solubility rate in 0.1% HCl solution as precipitated amorphous aluminum hydroxide (17, 18, 19); g) fibrous alumina raises the p_H of the water in which it is dispersed; h) it has the same morphology and aging behaviour in water as does precipitated amorphous aluminum hydroxide (19, 20, 28, 29, 31).

There are five aluminum hydroxides or alumina hydrates described in the literature (4, 5, 6): the two monohydrates, Boehmite and Diaspore, and the two trihydrates Bayerite and Gibbsite or Hydrargillite, the fifth, the so-called "aluminum hydroxide amorphous to x-rays" (5). Pure aluminum in air is oxidized with formation of a film of oxide which is amorphous at room temperature and γ-Al_2O_3 at high temperatures (23, 23a), but other types of oxide have been revealed by electron diffraction (24). When aluminum or amalgamated aluminum is placed in water at room temperature, amorphous aluminum hydroxide is formed which further ages to Bayerite if left in water at room temperature (21, 22, 30) but at 70–100°C Boehmite is produced (21,

23). It was shown by Hart (25) that the film of amorphous hydroxide produced by the action of water upon aluminum is formed directly and not by hydration of an oxide film, because no hydration of α- or γ-Al_2O_3 was observed by boiling them in distilled water for 20 minutes. The dehydration of the aluminum oxides is difficult, taking some days to occur at room temperature, yielding Boehmite as the product (4).

Keller and Edwards (23) reported that the natural amorphous oxide film on aluminum has an appreciable adsorptive capacity for water vapour and that all adsorbed water could be driven off at 500°F (260°C) from the film, this being interpreted as a removal of adsorbed, rather than chemically bound water. Amorphous aluminum hydroxide from hydrolysis of aluminum isopropylate is reported (26) to give a smooth dehydration isobar and its thermal dehydration a crystalline oxide, as shown by x-ray diffraction by Stumpf et al. (7).

The solubility rate of fibrous alumina in 0.1% HCl is the same as that of amorphous aluminum hydroxide and is different from that of the crystallized alumina hydrates (17, 18). Keller and Edwards (23) reported also that films of amorphous Al_2O_3 are stable in water and do not dissolve easily in weak acid solutions; the same films after treatment at 1150°F, being then γ-Al_2O_3, were relatively stable even in 25% HCl solution. Katsurai reported that boiling Al_2O_3 in water does not change the p_H of the suspension (27).

Comparison of the experimental results of this work with the information existing in the literature strongly suggests that the properties of fibrous alumina are much more similar to those of an amorphous aluminum hydroxide containing adsorbed water than to those of an amorphous oxide containing up to 40% adsorbed water. This amorphous hydroxide would be formed by the direct reaction of aluminum with water left on the surface of aluminum foil (9, 25), rather than by hydration of an oxide film (25) first formed in air. However, the possibility of the existence of a small amount of amorphous or crystalline Al_2O_3 (e. g. the small particles of figs. 6, 7, 8) mixed with the hydroxide is not excluded. The statements of Wislicenus (2) and Kuhn (8) that fibrous aluminum is amorphous or γ-alumina probably refer to the ignited fibrous alumina, because our observations on the x-ray analysis of the ignited samples has shown that, depending on the temperature of ignition, the ignited material is either amorphous or cubic γ-Al_2O_3.

From observations made during the preparation of the samples it seems that the formation of fibrous alumina is a topochemical reaction which depends not only on the amount of water left on the surface of the aluminum foil, but also on the extent of amalgamation of its surface. To explain the growth of fibers the amalgamation must exist in distinct spots. If a continuous layer of liquid mercury is formed or aluminum amalgam is used, the reaction is too strong or rapid and no fibrous alumina is produced. The existence of these reaction spots by amalgamation also influences the reaction of the aluminum dipped in water. Under these circumstances no more fibrous alumina is formed but a white gel, identical in solubility, morphology and behaviour to the amorphous aluminum hydroxide precipitated from aluminum salts, results. This behaviour is different from that of aluminum amalgam or strongly amalgamated aluminum, which gives only a dark grey powder which later changes to Bayerite (31).

Morphology. – The morphology of fibrous alumina in electron micrographs and the x-ray diffraction results agree exactly with Ambronn's findings (14) that the birefringence of the alumina is pure rod birefringence. The present observations show this to be due to non-crystalline fibrils 50 to 80 A. U. thick and many microns long, made up of a linear arrangement of 40–50 A. U. particles. These fibrils are parallel to each other in the original, unbroken fiber and apparently lie in fibers or bundles along the length of the large alumina fiber. These bundles are about 200 to 300 A. U. across and may occur singly or in larger bundles. Many times they are separated by thick areas, as in Fig. 3, which may surround them and may constitute a kind of shell. A suggested schematic to illustrate at least part of the structure observed is shown in fig. 11. There is plenty of space within a fiber for gas to be occluded and the low density of the fibrous alumina is explainable. The whole structure is loosely bound and extremely fragile and would be easily destroyed by wetting and/or handling. The fibers and fibrils and the particulates of which they are formed are exceedingly small and the specific surface of fibrous alumina would be expected to be high, as compared with other types of aluminum hydroxides (3).

The 200 A. U. bundles of fibrils in a fiber of fibrous alumina (see fig. 4) are quite similar in morphology (32, 33, 34), and of the same order of magnitude as the hollow, prismatic cells whose diameters range from 0.1 to

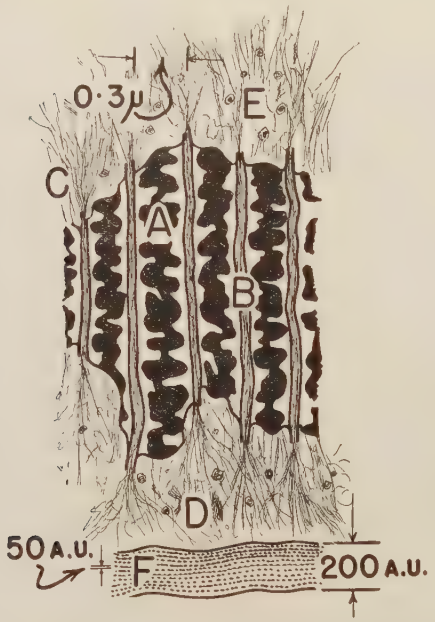


Fig. 11. A composite schematic representation of observations made on fibrous alumina. The drawing shows a sheet of the alumina. Width of a fiber, 200 A. U.; width of a fibril, 50 A. U.; distance between fibers, 0.3 microns

A. The opaque material which contributes to the ill-defined transverse structure and which may be the source of the particulates

B. The 200 A. U. fibers, or bundles of 50 A. U. fibrils, set in some sort of periodic arrangement, probably in three dimensions

C. The 50 A. U. fibrils emerging from a broken part of the sheet and fanning out into a conglomerate of fibrils, which have a linear, particulate structure

D. Short, broken fibrils occurring singly or in packets oriented side by side

E. Tiny particles with minimum diameters of 300 A. U., and with a tiny dense area in the center about 60 A. U. Sometimes surrounded by concentric dense areas, often these are straight edged, as if crystalline

F. An enlarged drawing of a segment of a fiber showing fibrils in the bundle

0.02 μ according to the conditions of formation (33) which make up the mosaic film formed by anodic oxidation of aluminum. These anodic films also show pure rod birefringence, Huber (33). The similarity in morphology of these anodic films on aluminum, and in the mechanism of formation which is well described in Keller's paper (32), suggests that the fibers and fibrils of fibrous alumina might be formed by a similar process, with the difference that the fibrils "grow from the active spots" as the result of the upward pressure of hydrogen gas formed on the surface of aluminum, according to the reaction: $Al + 3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 1.5\,H_2$. The large fibers would thus be formed by the lining up of amorphous $Al(OH)_3$ particles, with weak linkages between them, high surface area and plenty of space for gas to be occluded. However, the complex nature of the morphology of the fibers as observed in the electron microscope and schematized in fig. 11 would argue against so simple a mechanism of fiber formation and only a kinetic observation of the phenomenon could give a further insight into this mechanism.

Acknowledgment. – The authors are indebted to Dr. H. Zocher for this critical reading of the manuscript.

Summary

The structure and composition of Wislicenus' fibrous alumina was studied by solubility in acids, birefringence, water content, aging in water, x-ray and electron diffraction and by electron microscopy. It was found that fibrous alumina is constituted mainly of amorphous aluminum hydroxide and contains some adsorbed water and some aluminum oxide. The birefringence of the fibers was due to the existence of noncrystalline fibrils of various length and about 70–80 A. U. diameter, which were more-or-less well oriented parallel to the length of the fiber. Amorphous particles, arranged linearly, < 50 A. U. in diameter were found to be the ultimate building blocks of these fibrils. These fibrils were often observed to lie together in bundles or fibers about 200–300 A. U. across. Sometimes such groupings of the fibrils did not exist but the whole macroscopic fiber seemed to be composed of an oriented bundle of fine fibrils. The binding between particulates in a fibril and between fibrils was very weak. This fact may account for the low density of the material. It has been shown that the formation of fibrous alumina is dependent on the existence of a small amount of water and a small amalgamation on distinct spots on the aluminum surface. The mechanism of the formation of fibrous alumina is suggested as similar to that of anodic films on aluminum. It was observed that strongly amalgamated aluminum or aluminum amalgam itself did not produce fibrous alumina even in air, but formed a grey powder of which the main component was mercuric oxide and aluminum.

Zusammenfassung

Die Struktur und Zusammensetzung fasriger Tonerde nach Wislicenus wurde aus Löslichkeit in Säuren, Doppelbrechung, Wassergehalt, Alterung in Wasser mit Röntgen- und Elektronenbeugung und im Elektronenmikroskop untersucht. Es wurde festgestellt, daß Fasertonerde hauptsächlich aus amorphem Aluminiumhydroxyd besteht und etwas absorbiertes Wasser sowie etwas Aluminiumoxyd enthält. Die Doppelbrechung der Fasern ist dem Bestehen von nichtkristallinen Fibrillen variierender Länge und von ungefähr 70–80 Å Durchmesser zuzuschreiben, die mehr oder weniger gut parallel zur Längsrichtung der Fasern orientiert sind. Amorphe Teile linear angeordnet kleiner als 50 Å im Durchmesser bilden die letzten Bausteine dieser Fibril-

n. Diese Fibrillen liegen oft zusammen in Bündeln it 200–300 Å Querschnitt. Zuweilen bestehen solche ruppierungen nicht, doch scheint die ganze makro-kopische Faser zusammengesetzt aus einem orientier-n Bündel feiner Fibrillen. Die Bindung zwischen den eilchen in einer Fibrille und zwischen den Fibrillen t sehr schwach. Diese Tatsache mag für die geringe ichte des Materials verantwortlich sein. Es wurde eiter gezeigt, daß die Bildung fasriger Tonerde von r Existenz geringerer Wassermengen abhängt und n einer geringen Amalgamierung an ausgezeichneten unkten der Aluminiumoberfläche. Der Mechanismus er Bildung ist vermutlich ähnlich der eines anodischen ilms auf Aluminium. Es wurde beobachtet, daß stark malgamiertes Aluminium oder Aluminiumamalgam lbst keine faserige Tonerde erzeugt, auch nicht in uft, sondern daß ein graues Pulver entsteht, in dem ie hauptsächlichen Komponenten Quecksilberoxyd nd Aluminium sind.

References

1) Wislicenus, H., Kolloid-Z., **2**, 11 (1908).
2) Wislicenus, H., Colloid Chemistry, **1**, 628 (1926).
3) Wislicenus, H., Kolloid-Z., **100**, 66 (1942).
4) Russell, A. S., et al., Alumina Properties, Technical Paper No. 10, Aluminum Company of America, Pittsburgh, 1956.
5) Milligan, W. O. and J. L. McAtee, Problems of Clay and Laterite Genesis Symposium, p. 94, 1952.
6) Rooksby, H. P., X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, p. 244 (London, 1951.)
7) Stumpf, H. C., A. S. Russell, J. W. Newsome, and C. M. Fueker, Ind. Eng. Chem., **42**, 1398 (1950).
8) Kuhn, A., Kuhn's Kolloidchemisches Taschenbuch, p. 347 (Leipzig, 1948).
9) Holmes, H. N., Laboratory Manual of Colloid Chemistry, p. 197 (New York, 1934).
9a) Mellor, J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. V, p. 205 (London, 1946).
10) Weiser, H. B., Inorganic Colloid Chemistry, Vol. II, p. 99 (New York, 1935).
11) Neogi, P. and A. K. Mitra, J. Chem. Soc., 1222 (1927).
11a) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 35B, p. 100 (Berlin, 1933).
12) Watson, J. H. L., J. Parsons, A. Vallejo-Freire and P. Souta Santos, (unpublished studies).
13) Rinne, F., Z. Kristallographie **60**, 55 (1924).
14) Ambronn, H., Kolloid-Z. **6**, 222 (1910).
15) Wiener, O., Ber. Saechs. Gel. Wiss. **61**, 113 (1909).
16) Biltz, H. and W. Biltz, Laboratory Methods of Inorganic Chemistry, p. 16 (New York, 1928).
17) Kraut, H., E. Flacke, W. Schmidt, and H. Volmer, Ber. **75**, 1357 (1942).
18) Willstaetter, R., H. Kraut, and H. Humme, Ber. **58**, 2448 (1925).
19) Souza Santos, P., A. Vallejo-Freire, and H. L. Souza Santos, Kolloid-Z. **133**, 101 (1953); **135**, 56 (1954).
20) Watson, J. H. L., J. Parsons, A. Vallejo-Freire and P. Souza Santos, Kolloid-Z. **140**, 102 (1955).
21) Fricke, R. and K. Jockers, Z. anorg. Chem. **262**, 3 (1950).
22) Schmah, H., Z. Naturforschung **1**, 323 (1946).
23) Keller, F. and J. D. Edwards, Metal Progress **54**, 195 (1948).
24) Cowley, J. M., Acta Cryst. **6**, 53, 846 (1953).
25) Hart, R. K., Trans. Faraday Soc. **50**, 269 (1953).
26) Weiser, H. B. and W. O. Millingan, Chem. Rev. **25**, 1 (1939).
27) Katsurai, T. and T. Kito, Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **40**, 68 (1942).
28) Feitknecht, W., Kolloid-Z. **136**, 52 (1954).
29) Suito, E. and K. Takiyama, Bull. Inst. Chem. Res. **31**, 363 (1953).
30) Geiling, S. and R. Glockner, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **49**, 269 (1943).
31) Souza Santos, P. (unpublished studies).
32) Keller, F., M. S. Hunter, and D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc. **100**, 411 (1953).
33) Huber, K., J. Colloid Sci. **3**, 197 (1948).
34) Booker, C. J. L. and J. L. Wood, Nature **176**, 222 (1955).

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

Zur Messung der dielektrischen Verluste zur Bestimmung der Wechselwirkungen in Polyvinylchlorid-Weichmacher-Systemen

Von H. Luther und G. Weisel

Mit 4 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 11. März 1957)

1. Einführung

Allen Betrachtungen über Weichmacher-eigenschaften und Weichmacherwirkungen n Kunststoffen liegt die Anschauung zu-grunde, daß spezifische Wechselwirkungen zwischen Weichmachern und Kunststoffen vorhanden sein müssen, wenn die technisch erwünschten Eigenschaften des Mischphasen-systems erreicht werden sollen (1, 2). So sollte z. B. eine aus der Fugazität des Weich-machers in der Mischung berechnete Wechsel-wirkungskonstante (3, 4) ein Ausdruck für die zu beobachtenden Abweichungen vom idealen Verhalten sein. Selbstverständlich versuchte man, auch die Art und die Größe der anzunehmenden Wechselwirkungskräfte kennen zu lernen, und kam dabei zu zwei verschiedenenen Auffassungen, zwischen denen eine Reihe von Übergängen diskutiert werden können:

a) Zwischen Weichmacher- und Kunststoff-molekeln bilden sich nebenvalente Bindun-

gen, die zu Assoziaten mit festlegbaren stöchiometrischen Molverhältnissen führen. Bis zu einer „kritischen" Weichmacherkonzentration soll dabei der verfügbare Weichmacher restlos zur Solvatation des Polymeren verbraucht werden, so daß neben den „gebundenen" Weichmachermolekeln die „freien" erst jenseits dieser Grenze in Erscheinung treten (5).

b) Infolge der Wechselwirkung stellt sich in dem System eine Nahordnung ein, bei der die Verteilung der Komponenten annähernd der Boltzmannstatistik folgt, ohne daß es zur Ausbildung von Assoziaten in stöchiometrischen Verhältnissen kommt. Die Systeme sind also als Lösungen nach den Gesetzen der Mischphasenthermodynamik zu behandeln, in denen die Komponenten wohl solvatisieren, aber nicht unbeeinflußt voneinander („frei") existieren können.

Für die Existenz der gebundenen und freien Weichmachermolekeln schien die Veränderung der dielektrischen Verluste mit der Temperatur oder mit der Frequenz (5, 6, 7) zu sprechen. Im Gebiete niedriger Weichmacherkonzentrationen war nur ein Maximum der dielektrischen Verluste zu beobachten, zu höheren Konzentrationen trat noch ein zweites auf. Es lag nahe, das erste als Maximum der Solvate, das zweite als Maximum des freien Weichmachers zu deuten. Die Konzentrationen, bei denen zum ersten Male beide Maxima festzustellen waren, wurden als Sättigungskonzentrationen der stöchiometrischen Assoziate angesehen.

Messungen der mechanischen Dämpfung, der Leitfähigkeit, der Weichmacherflüchtigkeit und der UR-Spektren weichgemachter Polyvinylchloride (8) gaben dagegen keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Weichmachermolekeln in verschiedenen Bindungszuständen. Vielmehr konnten wir die Ultrarotmessungen mit der Annahme einer statistischen Verteilung befriedigend deuten.

Wir nahmen uns angesichts der vorhandenen Widersprüche in den experimentellen Ergebnissen vor, in eigenen Versuchen die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste an Polyvinylchlorid-Phthalsäureester-Systemen zu messen. Einerseits mußten wir ein eigenes Urteil über die Beweiskraft derartiger Untersuchungen gewinnen, und andererseits hatten wir es dann in der Hand, selbst festgestellte ausgezeichnete Punkte in dem gemessenen Konzentrationsbereich auch nach anderen Methoden genau auf ein besonderes Verhalten zu prüfen. Während dieser Messungen erfuhren wir, daß auch an anderer Stelle (9) eingehende Prüfungen liefen, die etwa gleichzeitig zu ähnlichen Ergebnissen führten.

2. Experimentelle Grundlagen

Wir arbeiteten bei den dielektrischen Messungen mit einem Multidekameter DK 06 der Wissenschaftlichen Technischen Werkstätten Weilheim, dessen DV-Meßteil wir in den einzelnen Aufbauteilen etwas geändert hatten. Die Meßfrequenzen waren 0,1; 0,3; 1; 3; 6 und 10 MHz, die Meßtemperaturen lagen zwischen −30 und +140 °C. Je nach der Viskosität der Mischungen arbeiteten wir in den zum Gerät gehörenden Flüssigkeits-, Pasten- oder Folien-Meßzellen. In unseren Meßbereichen lag die Standardabweichung bei Dielektrizitätskonstanten von 2 bis 6 um $\pm 10^{-2}$%. Im Bereich der Verlustfaktorwerte von 10^{-3} bis 10^{-1} war sie stark frequenzabhängig. Sie betrug in den beiden niedrigsten Stufen $\pm$ 26%, in den mittleren $\pm$ 4% und in den höchsten $\pm$ 0,5%.

Als Substanzen setzten wir bei den Messungen ein: Diäthyl-, Di-n-butyl-, Di-2-äthylhexyl- (DOP), Di-n-decylphthalat und ein Suspensions-Polyvinylchlorid (PVC) mit dem K-Wert 70.

Den Mischungen PVC-Dialkylphthalat wurde kein Stabilisator zugesetzt. Die Proben mit PVC-Gehalten unter 15 Gewichtsprozent wurden nach der Mischung und Entgasung unter Vakuum bei 130 bis 140 °C geliert und noch heiß unter Lampenstickstoff in die Meßzellen gedrückt. Auf diese Weise wurden nennenswerte thermische Zersetzung und Blasenbildung in den Substanzen vermieden. Die Mischungen mit PVC-Gehalten über 25 Gewichtsprozent wurden unter Lampenstickstoff in einem Laborkneter geliert und anschließend zu Fellen von 1 bis 2 mm Stärke ausgewalzt. Stücke von etwa 5 cm Durchmesser legten wir zwischen Hochglanzchromplatten und preßten sie bei 140 °C und 500 kg/cm² zur Glättung der Oberflächen und Entfernung evtl. noch vorhandenener Gasblasen in einer entsprechenden Stahlform. Nach Entfernung der ausgequollenen Anteile wurden die Proben mit den Chromplatten sorgfältig in die Meßküvette eingepreßt und gemessen. Auf diese Weise wurden die durch wellige Oberflächen und Gaseinschlüsse bedingten Fehler wesentlich herabgesetzt.

Die Probenzusammensetzung kontrollierten wir sowohl über die Ultrarotspektren (8) als auch durch Chlorbestimmung nach Wickbold (10).

3. Meßergebnisse

Da die Ergebnisse unserer Messungen bei allen Frequenzen das gleiche Bild zeigten, beschränken wir uns hier darauf, die bei 3 MHz gewonnenen Meßwerte wiederzugeben. In Abb. 1 ist der Verlauf des Verlustfaktors für verschiedene Gemische des Systems PVC-DOP in der üblichen Weise über der Temperatur dargestellt. Mit zunehmendem Weichmachergehalt bildete sich neben dem ersten Maximum zwischen 40 und 60 Gewichtsprozent Weichmacher ein zweites aus, wie es in allen vorangegangenen Arbeiten beschrieben worden war.

An der „Absorptionsbande" des reinen Weichmachers und an den bei höheren Temperaturen liegenden Flanken der für hohe PVC-Gehalte ermittelten Kurven prüften

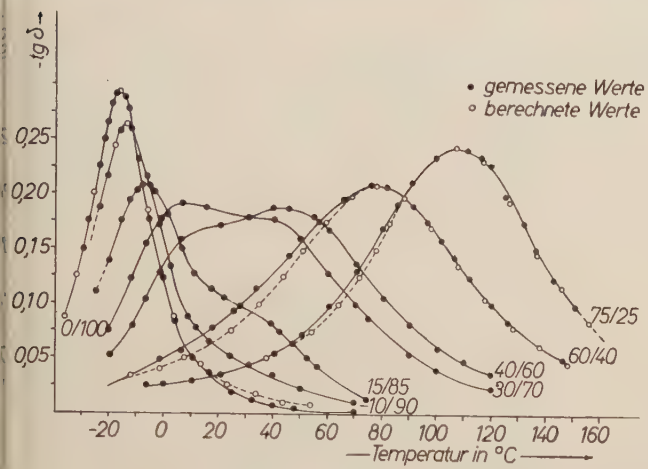


Abb. 1. Verlustfaktoren des Systems Dioctylphthalat-Polyvinylchlorid in Abhängigkeit von der Temperatur bei 3 MHz

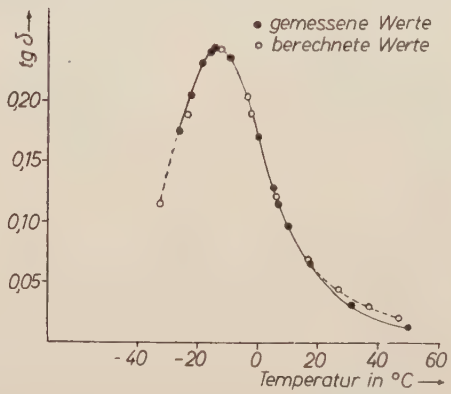


Abb. 2. Verlustfaktoren eines äquimolekularen Gemisches von Dioctyl- und Didecylphthalat in Abhängigkeit von der Temperatur bei 3 MHz

wir, ob sich die „Bandenform" durch eine bestimmte mathematische Funktion beschreiben ließe. Wir fanden, daß die Lorentz-Funktion die beste Näherung an die Meßwerte ergab. Für sie gilt:

$$y_i = \frac{a}{(x_i - x_0)^2 + b^2}$$

mit a und b als Konstanten,

x_0 = Lage des „Bandenmaximums" mit der Amplitude y_{max};

x_i = Lage eines beliebigen Flankenwertes mit der Amplitude y_i.

a und b sind aus y_{max} und der „Halbwertsbreite" β berechenbar. Die nicht ausgefüllten Kreise in Abb. 1 sind berechnete Werte, die tatsächlich gut auf den gemessenen Kurven liegen. Die „Bandenfüße" sind offensichtlich etwas schwächer ausgebildet, als nach der Lorentz-Funktion zu erwarten wäre.

Sowohl nach unseren eigenen Messungen als auch nach Literaturwerten scheint uns gesichert, daß reine Substanzen zum Maximum symmetrisch verlaufende Verlustfaktorkurven ergeben. Auch Substanzgemische mit der gleichen funktionellen Gruppe zeigen einen der Lorentz-Funktion folgenden Verlustfaktorverlauf. Abb. 2 gibt dazu die Kurve für ein äquimolekulares Gemisch von Di-2-äthylhexyl- und Di-n-decylphthalat wieder. Demnach dürfte das auch beim PVC der Fall sein, das keine einheitliche Molekülgröße aber einheitlich funktionelle Gruppen besitzt.

Wir berechneten unter diesen Gesichtspunkten den theoretischen Verlauf der beiden für hohe PVC-Gehalt gemessenen Verlustfaktorkurven für die bei tieferen Temperaturen liegenden Kurvenäste und fanden die in Abb. 1 gestrichelt eingetragenen Lagen. Die Kurve mit 40 Gewichtsprozent Weichmacher ist danach noch eindeutig asymmetrisch, die Abweichung von einer symmetrischen Glockenkurve liegt bei 25 Gewichtsprozent Weichmacher nahe an der Fehlergrenze der Meßmethode.

Tabelle 1
Temperatur der Verlustfaktormaxima von Weichmacher und Polyvinylchlorid

Prozent Weichmacher	Temperatur (°C) der Maxima in Dibutylphthalat		Dioctylphthalat	
	M_{DBP}	M_{PVC}	M_{DOP}	M_{PVC}
0	—	150	—	150
25	45	99	63	107
40	14	71	34	78
60	— 14	38	7	51
70	— 25	26	3	41
85	—	17	— 7	35
95	—	15	— 13	33
100	—	—	— 16	—

Durch graphische Zerlegung der „Doppelbanden" erhielten wir die Temperaturen der Maxima für Weichmacher und PVC. Diese Werte sind in Tabelle 1 für Dibutyl- und Dioctylphthalat zusammengestellt. Auch aus den nicht aufgespaltenen Banden ließen sich die „Banden"schwerpunkte für beide Komponenten in der oben beschriebenen Weise ermitteln. Es zeigte sich, daß sie zwanglos in die Verlängerung der direkt aus den Doppelmaxima bestimmten Kurvenzüge fielen. Ein ähnliches Bild ergab sich auch für das Dibutylphthalat (Abb. 3, Kurve I–IV). In unserem Konzentrationsbereich lag der Bandenabstand (ΔT_m) für das Dioctylphthalat bei

etwa 44 und für das Dibutylphthalat bei etwa 53 °C. Uns erscheinen diese Ergebnisse für die Feststellung ausreichend, daß auch

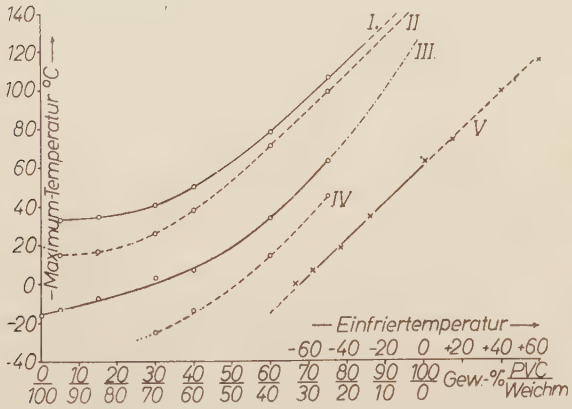


Abb. 3. Temperatur der Verlustfaktormaxima von Weichmacher und Polyvinylchlorid
I. PVC-Maximum mit DOP. III. DOP-Maximum
II. PVC-Maximum mit DBP. IV. DPB-Maximum
V. Beziehung zwischen Verlustfaktormaximum des Weichmachers und Einfriertemperatur der Mischung

aus den dielektrischen Messungen an Kunststoff-Weichmacher-Systemen nicht auf stöchiometrisch zusammengesetzte Solvationskomplexe geschlossen werden kann. Hartmann (5) gibt für das Dioctylphthalat eine „kritische Weichmacherkonzentration" von 50 bis 55 Gewichtsprozent und für das Dibutylphthalat eine solche von 40 bis 43 Gewichtsprozent an. An diesen Stellen sind die Weichmachermaxima scheinbar verschwunden; in Wirklichkeit werden sie von der PVC-Bande überlagert. Die „Auflösung" des Verfahrens ist zu gering, um die tatsächlichen Verhältnisse sofort erkennen zu lassen. Es ist nicht verwunderlich, daß bei Einsatz einer homologen Reihe von Weichmachern eine gewisse Systematik in der Verlagerung der Maxima zu beobachten ist, da die von dem einzelnen Glied der homologen Reihe abhängige Viskosität des Systems in die Messungen mit eingeht.

In diesem Zusammenhang ist es interessant zu prüfen, wie weit die Temperatur der Verlustfaktormaxima in der Mischreihe den Einfriertemperaturen proportional ist. Mit Recht weist Jenckel (2 – S. 572) darauf hin, „daß die Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur der maximalen Verluste und der Einfriertemperatur beim reinen Polymerisat, beim reinen Weichmacher und in binären Lösungen" nicht stets die gleiche zu sein braucht. Die Lage des Weichmachermaximums schien uns für die Prüfung dieser Frage aufschlußreicher zu sein als die Lage des PVC-Maximums, weil die einheitliche niedermolekulare Substanz eine eindeutig definierte polare Gruppe besitzt. In Abb. 3 V sind die Temperaturen der DOP-Maxima gegen die Einfriertemperaturen der Mischungen aufgetragen. Die Punkte liegen auf einer Geraden, die der Gleichung

$$T_{WM} = 0{,}95\, T_E + 60$$

(T_{WM} = Temperatur des Weichmachermaximums, T_E = Einfriertemperatur) folgt.

Die geringe Abweichung des Faktors von dem Wert 1 dürfte keine physikalische Bedeutung haben, sondern im Bereiche des Fehlers bei der Bestimmung der beiden notwendigen Meßgrößen liegen.

Unter der Annahme, daß diese Beziehung auch bis zu unendlicher Verdünnung des Weichmachers im PVC gilt, konnte aus ihr die mutmaßliche Lage der nicht mehr meßbaren Maximatemperaturen zurückgerechnet werden. Es ergab sich ein den Meßwerten sehr gut anzupassender Verlauf des Kurvenstückes.

Die bei den Verlustfaktormessungen gleichzeitig bestimmten relativen Dielektrizitätskonstanten haben wir in Abb. 4 in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur dargestellt. Auch sie zeigen den Einfluß der Viskosität des Systems auf die Meßergebnisse. Im Prinzip stimmen die Kurven mit den von Voigt (7) angegebenen überein, zeigen allerdings bei weitem nicht das stark überhöhte Maximum bei hohen Weichmachergehalten. Leider ist der zitierten Veröffentlichung nicht zu entnehmen, wie die Proben im einzelnen vor den Messungen behandelt wurden, so daß in dieser Richtung keine vergleichenden

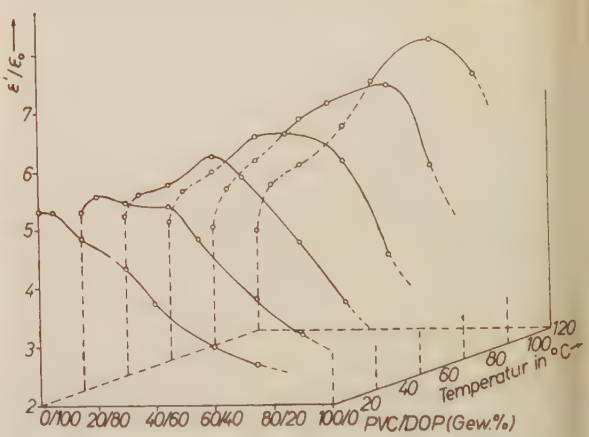


Abb. 4. Dielektrizitätskonstanten des Systems Dioctylphthalat-Polyvinylchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur bei 3 MHz

Schlüsse möglich sind. Die Kurven zeigen, wie die Viskosität des Systems die Wärmebewegung der Dipole beeinflußt. Durch Zusatz von Weichmacher werden die im reinen PVC gehemmten Dipole frei. Je höher die Temperatur ist, um so weniger Weichmacher genügt, um die Beweglichkeit auf einen bestimmten Wert zu bringen. Umgekehrt wird durch Zugabe von PVC zu reinem Weichmacher die Wärmebewegung der Weichmachermolekeln herabgesetzt, die eine Einstellung der Dipole im Feld beeinflußt. Bei höheren Temperaturen ist eine größere Kunststoffmenge notwendig, um diese Hemmung zu erreichen. Die Überlagerung der erhöhten PVC- und der gehemmten Weichmacherbeweglichkeit führt auch ohne Annahme von besonderen Assoziationskomplexen qualitativ zu den gefundenen Kurvenformen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und einem Arbeitskreis deutscher Kabelwerke für die Mittel zur Beschaffung der Meßgeräte.

Zusammenfassung

Am Beispiel des Systems Dioctylphthalat-Polyvinylchlorid wird gezeigt, daß der Verlauf der dielektrischen Verluste über der Temperatur nicht als Beweis für die Existenz „gebundenen" und „freien" Weichmachers in weichgemachtem Polyvinylchlorid gewertet werden kann. Die vorhandenen zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Komponenten können zwar zu Abweichungen einer idealen statistischen Verteilung der Systempartner, aber nicht zu einer Ausbildung stöchiometrisch zusammengesetzter Assoziate führen. Für die Mischungen gelten die Gesetze der Mischphasenthermodynamik (11).

Schrifttum

1) Jenckel, E., Kunststoffe **42**, 1 (1952).

2) Jenckel, E. in H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, IV (Berlin 1956).

3) Flory, P. J., J. chem. Physics **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942).

4) Huggins, M. L., J. Amer. chem. Soc. **64**, 1712, (1942).

5) Hartmann, A., Kolloid-Z. **148**, 30 (1956).

6) Würstlin, F., Kolloid-Z. **113**, 18 (1949).

7) Voigt, H., Kunststoffe **42**, 395 (1952).

8) Luther, H. und W. Stein, Z. Elektrochem. **60**, 1115 (1956).

9) Würstlin, F. und H. Thurn (unveröff. Messungen). Wir danken beiden Herren für die fruchtbaren Diskussionen zu diesem Thema.

10) Wickbold, W., Angew. Chem. **64**, 133 (1952).

11) z. B. R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen S. 451ff. (Berlin 1956).

Aus dem chemischen Institut der Osaka Universität, Nakanosima Osaka (Japan)

Die Untersuchung der Adsorptionskomplexe von Polymeren mit Netzmittelionen

Von Shuji Saito

Mit 20 Abbildungen

(Eingegangen am 6. November 1956)

Einleitung

Während die Wechselwirkung von dissoziierten Polymeren wie Protein (1) oder synthetischen Polyelektrolyten mit niedermolekularen Ionen, besonders mit den Farbstoffen (2) oder Netzmitteln (3, 4), bisher schon ausgiebig untersucht wurde, ist dies für die Wechselwirkung von nicht-ionischen wasserlöslichen Kettenpolymeren mit niedermolekularen Ionen (4) von einfacher Struktur nicht der Fall. Doch liegt gerade hierin noch ein grundsätzliches Problem, da die ionische Anziehung vollständig entfällt.

Die Existenz von Adsorptionskomplexen zwischen nicht-ionischen Polymeren und Netzmittelionen läßt sich mit Untersuchung der Viskosität (6, 7), Elektrophorese (8), Sedimentation (8) oder Löslichkeit (9) erkennen.

Der Adsorptionskomplex von Polymeren mit Netzmittel erinnert an die Polyseifen (10). In der Tat hat Inokawa gezeigt, daß die Solubilisation von einem wasserunlöslichen Farbstoff in Netzmittellösung durch Zusatz von Methylcellulose zunimmt (7). Nachstehend werden die Komplexe einiger Kettenpolymeren mit Netzmitteln untersucht, um die Eigenschaften der Komplexe in Zusammenhang mit Adsorptions- und Solubilisationserscheinungen klarzustellen.

Versuchsmaterialien

1) Netzmittel

Na-Dodecylsulfat (abgekürzt NDS): Ein Produkt von Daiichi Kogyo Seiyaku GmbH. (Kyoto) wurde durch Äther-Extraktion gereinigt.

Aerosol OT (abgekürzt AO): Na-Sulfonat des Di-(2-äthylhexyl) bernsteinsäureesters. Ein reines Produkt der American Cyanamic Co. (USA). Dodecylamin Hydrochlorid (abgekürzt DAC); Ein Produkt von Kao Sekken GmbH. (Wakayama).

Dodecyltrimethylammonium-Chlorid (abgekürzt DTC), Stearyltrimethylammonium-Chlorid (abgekürzt STC): Die Produkte von Nihon Yusi GmbH. (Osaka).

Cetylpyridinium Chlorid: Ein Produkt von L. Light and Co. (England).

Polyäthylenglykollauryläther (abgekürzt PEL): Ein Produkt von Kao Sekken GmbH. (Wakayama).

2) Polymere

Polyvinylpyrrolidon (abgekürzt PVP): Ein Produkt (K 90) von General Aniline and Film Corp. (USA). Der durchschnittliche Polymerisationsgrad ist ungefähr 3000. Für Absorptionsspektrenmessung wurde das gereinigte PVP (Plasdone C) verwendet.

Polyvinylalkohol (abgekürzt PVA): Ein Handelsprodukt wurde wieder verseift und gereinigt. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt 2000.

Methylcellulose (abgekürzt MC): Ein Produkt (Cp 100) von Dow Chemicals Co. (USA) und ein anderes Handelsprodukt von noch höherem Molekulargewicht.

Diese Polymeren wurden vor Gebrauch sämtlich mittels Zellophanmembran dialysiert.

Hydroxyäthylcellulose (abgekürzt HC): Das Produkt (Wp300) von Carbide and Carbon Chemicals Co. (USA).

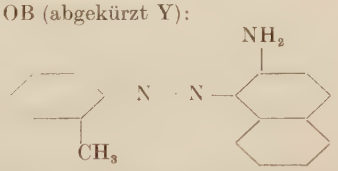
Stärke: Handelsprodukt.

Polyäthylenglykol (abgekürzt PEG): Die Produkte von Dow Chemicals Co. Ihre durchschnittlichen Molekulargewichte sind 300, 1000, 6000 und 9000. Sie wurden aus Benzol-Hexan durch Umkristallisation gereinigt.

Polypropylenglykol (abgekürzt PPG): Ein Produkt von Dow Chemicals Co. Ölige Flüssigkeit mit durchschnittlichem Molekulargewicht 2000.

3) Farbstoff für Solubilisation

Yellow OB (abgekürzt Y):



wasserunlöslich. Ein Handelsprodukt wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert.

Versuchsmethoden

1) Die Adsorption des Netzmittels

Die Adsorption des Netzmittels an Polymeren aus der Lösung wurde mit der Dialysemethode gemessen. Die Versuchsmethode und Apparatur sind dieselbe wie früher beschrieben (11). Die Zellophanmembranen für Dialyse wurden durch Extraktion mit Benzol, Äthylalkohol und Wasser gereinigt. Die Konzentration der Netzmittelionen wurde nach der Epton-Weatherburnschen Methode bestimmt (12). Als kationisches Netzmittel für die Titration wurde Cetylpyridinium-Chlorid verwendet.

Die Adsorptionsmessung wurde unter Zusatz von 0,1 M/l NaCl zur Netzmittellösung durchgeführt, ohne welches man wegen des Donnan-Effektes nur eine scheinbare Adsorptionsmenge erhält. Diese Methode ist nur bei verdünnten Netzmittellösungen anwendbar, weil sich die Netzmittelmizellen mit zunehmender Konzentration vergrößern (13), so daß sie nicht mehr durch das Membran diffundieren können (14).

2) Die Solubilisation von Yellow OB

Die solubilisierte Menge von Farbstoff wurde wie folgt bei 30 ± 1°C bestimmt: Eine gewisse Menge von Farbstoff wurde wie gewöhnlich solubilisiert und die nicht solubilisierte überschüssige Menge wurde in CCl_4 kolorimetrisch bestimmt. Die solubilisierte Menge wurde aus der Differenz der anfänglichen und der zurückbleibenden Menge an Farbstoff berechnet. Aus der direkten Kolorimetrie des solubilisierten Farbstoffs in der Netzmittellösung kann man i. allg. nicht die genaue Solubilisationsmenge erhalten, weil der Absorptionskoeffizient des Farbstoffes in der Netzmittellösung mit der Konzentration des Netzmittels wie oft auch mit der Zeitdauer nach dem Lösen sich verändert (15) (siehe auch Abb. 17).

3) Viskosität

Die Viskositätsmessung der Polymeren-Netzmittellösung (abgekürzt P-N-Lösung) wurde ebenfalls wie früher beschrieben durchgeführt (16).

4) Die Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren des Yellow OB in P-N-Lösung wurden mit dem Beckman-DU-Spektrophotometer bei Zimmertemperatur gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

1) Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon

Über viskosimetrische Wechselwirkung von PVA mit einigen Netzmitteln wurde schon berichtet (6, 16). In Abb. 1 ist die reduzierte spezifische Viskosität von PVP-Netzmittellösungen in Abhängigkeit von der

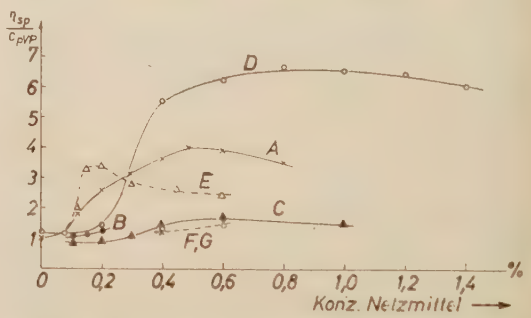


Abb. 1. Die reduzierte spezifische Viskosität der Lösungen: A: PVP 0,17%, B: PVP 0,17% und 0,03 M/l NaCl, C: PVP 0,17% und 0,1 M/l NaCl, D: PVP 0,51% in Abhängigkeit von zugesetzter NDS-Konzentration, E: PVP 0,17% in Abhängigkeit von zugesetzter AO-Konzentration und F, G: PVP 0,17% in Abhängigkeit von zugesetzter DAC oder DTC-Konzentration bei 25° C

Netzmittelkonzentration aufgetragen. Die Erhöhung der Viskosität wird durch die Bildung einer Art von Polyelektrolyt vermittels Adsorption erklärt (6). Die stabilisierende Wirkung in Emulsion in P-N-Lösung (17) könnte teilweise durch diese Viskositätszunahme verursacht sein.

In diesen P-N-Lösungen haben wir Yellow OB bis zur Sättigung solubilisiert (Abb. 2 und 3). Die Viskosität dieser Lösungen wird kaum durch Farbstoff-Solubilisation verändert, woraus ohne weiteres zu schließen ist, daß der Lösungszustand des Polymeren, sowie die Adsorption von Netzmitteln, dabei nicht beeinflußt wird.

Die P-N-Lösung zeigt das auffallende Solubilisationsvermögen selbst unterhalb der CMC (kritische Mizellenbildungskonzentration) des Netzmittels. Man bemerkt dabei keine bestimmte CMC. Die P-N-Lösungen, die keine merkbare Viskositätsveränderung durch Netzmittel-Zusatz (ohne Salz-Zusatz) bewirken [z. B. Polymere wie PVA, PVP, MC und Netzmittel wie DAC,

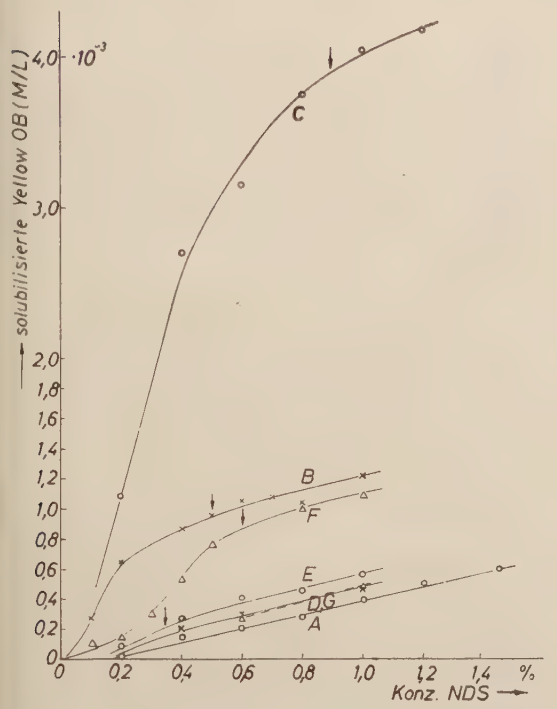


Abb. 2. Die Solubilisation von Yellow OB in NDS-Lösungen: A: Ohne Polymere (Normalkurve), B: PVP 0,17%, C: PVP 0,51%, D: PVA 0,33%, E: MC 0,135%, F: MC 0,405%, G: HC 0,17% (Kurve D und G liegen übereinander) in Abhängigkeit von der NDS-Konzentration. Der Pfeil bedeutet die Konzentration gesättigter Adsorption von NDS an Polymeren (siehe Text)

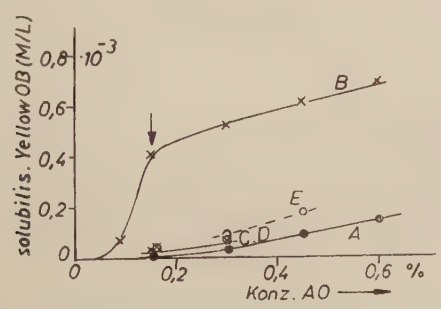


Abb. 3. Die Solubilisation von Yellow OB in AO-Lösungen: A: Ohne Polymere (Normalkurve), B: PVP 0,17%, C: PVA 0,33%, D: MC 0,135%, und E: PEG (M. G. 9000) 0,25% in Abhängigkeit von der AO-Konzentration

DTC bzw. Polymere wie PVA, MC und Netzmittel wie AO. Siehe Abb. 1 Kurve F. G., Abb. 12 Kurve A, B und auch Abbildungen in (16)], zeigen auch keinen bemerkenswerten synergistischen Effekt für Solubilisation (Abb. 3 Kurve C, D. Abb. 4). Auch für PEL zeigen PVA und PVP keinen Einfluß zur Solubilisation (Abb. 4 Kurve D). Jede Kurve von Abb. 2 und Kurve B in Abb. 3 verläuft geradlinig und parallel mit der Normalkurve (Netzmittel allein) über einer gewissen Netzmittelkonzentration (gezeichnet mit Pfeil). Wie später erwähnt wird, wird der starke synergistische Effekt der P-N-Lösung zur Solubilisation durch die Adsorption des Netzmittels auf dem Polymeren verursacht. Bei

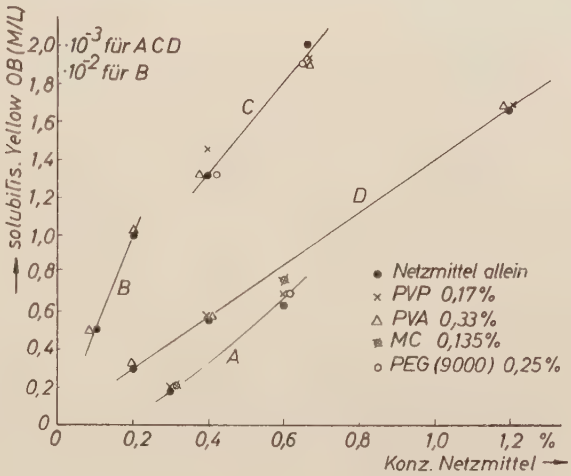


Abb. 4. Die Solubilisation von Yellow OB in Netzmittellösungen: A: DTC, B: STC, C: DAC und D: PEL mit verschiedenen zugesetzten Polymeren in Abhängigkeit von der Netzmittelkonzentration. Die Konzentration von kationischen Netzmitteln ist nicht genau

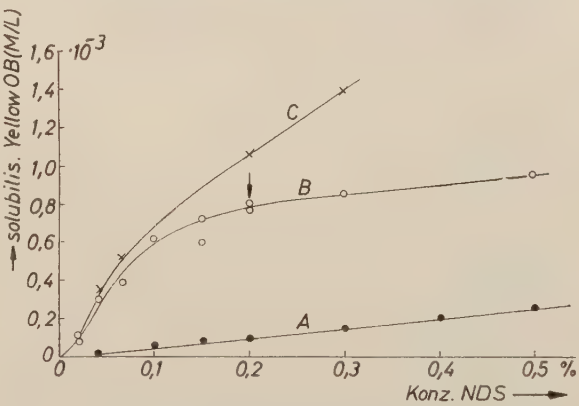


Abb. 5. Die Solubilisation von Yellow OB in NDS-Lösungen unter Zusatz 0,1 M/L NaCl: A: Ohne Polymere (Normalkurve), B: PVP 0,085 % und C: PVP 0,17% in Abhängigkeit von der NDS-Konzentration

der Netzmittelkonzentration, von der ab die Solubilisationskurve von P-N-Lösung geradlinig und zur Normalkurve parallel wird, verschwindet der Polymerenzusatzeffekt, und man erkennt dadurch, daß die Adsorption von Netzmittel die Sättigung erreicht hat. Diese Sättigungskonzentration stimmt mit der Maximum-Konzentration der Viskositätskurve überein (Abb. 1).

Oberhalb dieser Netzmittelkonzentration sinkt die Viskositätskurve ab, weil die überschüssig zugesetzten Netzmittelionen oder Mizellenionen auf die polyelektrolytähnlichen P-N-Komplexe wie zugesetzter Elektrolyt wirken. In anderen Worten: es erniedrigt sich die elektrische Aktivität der P-N-Komplexe, als ob NaCl zur P-N-Lösung zugesetzt wäre (6) (Abb. 1 Kurve A, B und C), und gleichzeitig vermehrt sich die Anziehungskraft zwischen adsorbierten Netzmitteln.

Wie bei der gewöhnlichen Solubilisation (18), so nimmt auch bei der P-N-Lösung die Solubilisationsmenge durch Salz-Zusatz zu (Abb. 5). Man sieht in 0,085% PVP-Lösung die Adsorption von NDS durch Zusatz von 0,1 M/l NaCl bei 0,2% NDS die Sättigung erreicht (Kurve B, mit Pfeil bezeichnet).

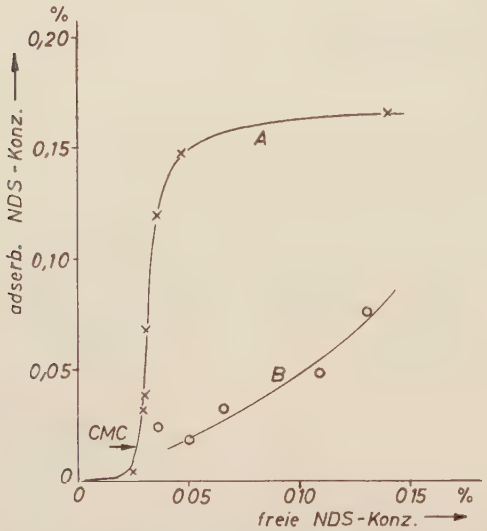


Abb. 6. Die Adsorptionsisotherme von NDS an Polymeren: A: PVP 0,085%, B: PVA 0,1% unter Zusatz 0,1 M/l NaCl bei 35°C. Der Pfeil bedeutet die CMC von NDS-Lösung beim Zusatz 0,1 M/l NaCl

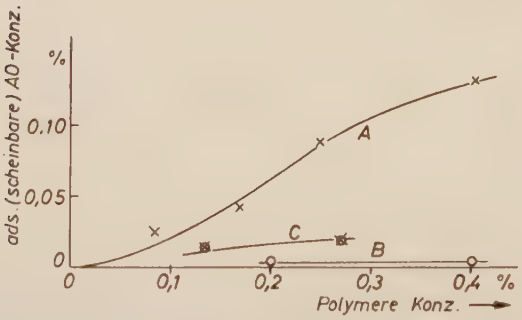


Abb. 7. Die scheinbare Adsorption von AO an Polymeren: A: PVP, B: PVA, und C: MC aus der 0,3% AO-Lösung in Abhängigkeit von der Polymerenkonzentration

Abb. 6–7 zeigen die Adsorption von Netzmittelionen mit der Dialysemethode.

NDS adsorbiert an PVA und PVP (Abb. 6). AO adsorbiert an PVP, aber nicht an PVA (Abb. 7). DTC adsorbiert weder an PVA noch PVP. Die geringe Viskositätszunahme bei diesen Systemen rührt also vielleicht nicht von der Veränderung des Lösungszustandes des Polymeren her, sondern nur von dem hydrodynamischen Effekt (vgl. auch MC und AO oder DTC usw. Abb. 12).

Bei PVP-NDS verläuft die isotherme Adsorptionskurve S-förmig (Abb. 6). In derart verdünnter PVP-Konzentration nimmt die Adsorption oberhalb der CMC (0,04% bei 0,1 M/l NaCl) steil zu, um bei ungefähr 0,2% NDS die Sättigung zu erreichen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem des Solubilisationsversuchs (Abb. 5 Kurve B) überein. Also wird i. allg. deutlich, daß Adsorption, Solubilisationseffekt und Viskositätsänderung voneinander abhängen.

Abb. 8 zeigt die Molenverhältnisse von adsorbiertem NDS (Kurve A) sowie die Molenverhältnisse von in den P-N-Komplexen solubilisiertem Farbstoff Y (Kurve B) gegen ein Grundmol PVP in Abhängigkeit von der to-

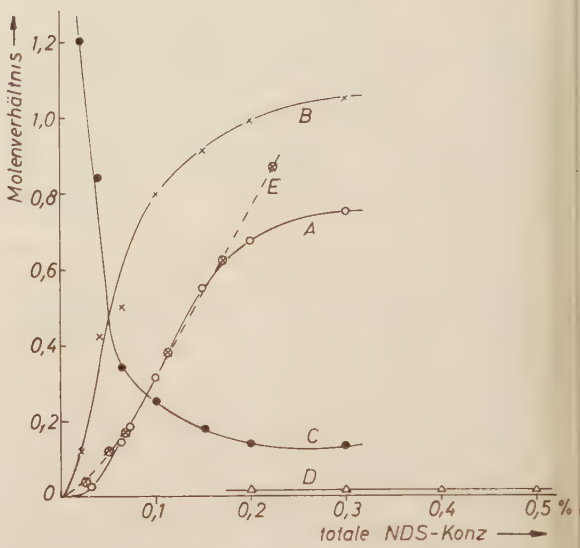


Abb. 8. Die Molenverhältnisse: A: (adsorbierte NDS)/(PVP), B: (10mal solubilisierte Yellow OB im P-N-Komplex)/(PVP), (PVP in Grundmol), C: (solubilisierte Yellow OB im P-N-Komplex) (adsorbierte NDS) in der 0,085% PVP unter Zusatz 0,1 M/l NaCl und D: (solubilisierte Yellow OB)/(mizellare NDS ohne PVP), E: (adsorbierte NDS)/(MC) in der 0,135% MC unter Zusatz 0,1 M/l NaCl in Abhängigkeit von der NDS-Konzentration

talen NDS-Konzentration. Die Solubilisationsmenge des Farbstoffs in P-N-Komplexen wurde in folgender Weise berechnet:

(Solubilisationsmenge in P-N-Komplexen) = (Ganze Solubilisationsmenge in P-N-Lösung) — (Solubilisationsmenge in der nicht adsorbierten freien NDS-Lösung) (vgl. mit Abb. 6).

In Abb. 8 sind die Molenverhältnisse (solubilisierter Y)/(mizellares NDS oder adsorbiertes NDS) in der Netzmittellösung und P-N-Komplexen in Abhängigkeit von NDS-Konzentration aufgetragen (Kurve D und C). Danach folgt, daß die am Polymeren adsorbierten NDS (die Komponente des Komplexes), und zwar die dispers adsorbierten (Kurve C), ein sehr viel größeres Solubilisationsvermögen als die NDS-Mizellen allein (Kurve D) besitzen.

Die Adsorption von NDS an PVP und die Solubilisation von Y in diesen P-N-Komplexen bei bestimmter NDS-Konzentration und variierender PVP-Konzentration wurde gemessen (Abb. 9 Kurve A und B). Daraus folgt, daß nicht die ganze NDS adsorbiert wird, wenn die PVP-Konzentration höher würde. Das gleiche gilt auch für MC-NDS (Abb. 9 Kurve C). Dies bedeutet, daß zwei gelöste Stoffe in der Netzmittellösung sind, nämlich die einfachen Netzmittelionen und die Mizellen, und als Ergebnis aus der Abb. 6 folgt, daß die Mizellen an das Polymere adsorbieren. Aber es bedeutet nicht die direkte Adsorption von Netzmittelmizellen selber, weil das Solubilisationsvermögen von P-N-Komplexen sehr verschieden von dem der gewöhnlichen Mizellen ist. Diese Adsorption ist also vielleicht eine der Mizellenbildung ähnliche Erscheinung. Die Temperaturunabhängigkeit der Adsorption (10–35°C, Abb. 9) ähnelt auch insofern der Mizellenbildung, als die CMC der Netzmittellösung fast unabhängig von der Temperatur ist (19).

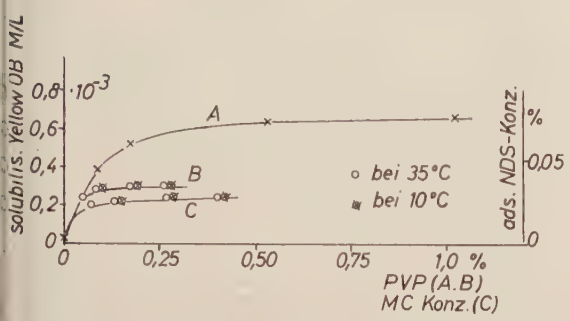


Abb. 9. Die Solubilisation (A) von Yellow OB und Adsorption (B) von NDS in 0,063% NDS unter Zusatz 0,1 M/l NaCl in Abhängigkeit von der PVP-Konzentration und die Adsorption (C) von NDS in 0,044% NDS unter Zusatz 0,1 M/l NaCl in Abhängigkeit von der MC-Konzentration

Im Gegensatz zur wässerigen Lösung bleibt $\frac{\eta_{sp}}{C_{PVP}}$ in äthanolischer Lösung von PVP bei Zusatz von AO bis zu 2% vollständig ungeändert, d. h. es findet in Äthylalkohol keine Adsorption von AO statt, weil AO darin molekular gelöst ist.

Die Molenverhältnisse entsprechend Abb. 8 wurden auch für diese Fälle berechnet und in Abb. 10 aufgetragen, daraus ergeben sich dieselben Schlüsse wie aus Abb. 8.

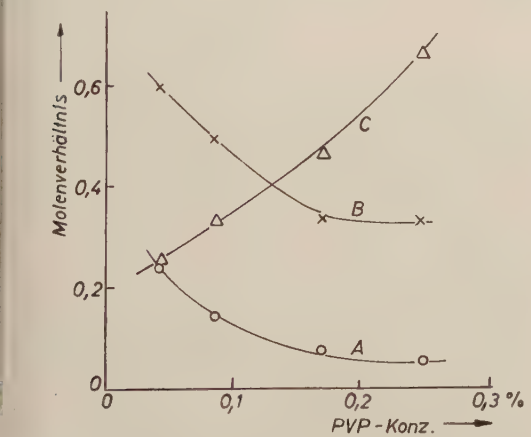


Abb. 10. Molenverhältnisse: A: (adsorbierte NDS)/(PVP), B: (10mal solubilisierte Yellow OB im P-N-Komplex)/(PVP), C: (solubilisierte Y im P-N-Komplex)/(adsorbierte NDS) in 0,063% NDS unter Zusatz 0,1 M/l NaCl in der Abhängigkeit von PVP-Konzentration

Vinylpyrrolidon (das Monomere von PVP) hat ursprünglich eine starke synergistische Wirkung zur Solubilisation. In Abb. 16 zeigen die Kurven A und C die Solubilisation von Y in 0,2% NDS bei Zusatz von PVP bzw. Vinylpyrrolidon (VP).

2) Stärke, Methylcellulose und Hydroxyäthylcellulose

Setzt man der Stärkelösung NDS hinzu, so erniedrigt sich $\frac{\eta_{sp}}{C_{st}}$, um in der höheren NDS-Konzentration wieder zum anfänglichen Wert zurückzukehren (Abb. 11). MC zeigt das gleiche Verhalten (Abb. 12 0,135% MC) (7). Solche Viskositätsbeeinflussung wurde schon zwischen

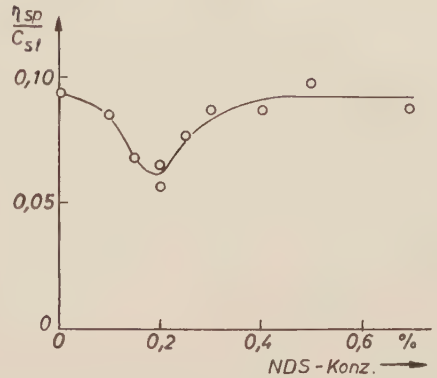


Abb. 11. Die reduzierte spezifische Viskosität von 0,93% Stärkelösung in Abhängigkeit von zugesetzter NDS-Konzentration

Polyelektrolytlösung und Netzmittelionen mit gleicher Ladung beobachtet (3). Die MC trägt aber keine elektrische Ladung (20).

Nun nimmt $\frac{\eta_{sp}}{C_{MC}}$ von konzentrierter MC-Lösung durch NDS-Zusatz erheblich zu (Abb. 12), besonders für MC von hohen Molekulargewichten (Abb. 13). Abb. 14 zeigt die $\left(\frac{\eta_{sp}}{C_{MC}} \sim C_{MC}\right)$-Beziehung von MC-NDS-Lösung, bei denen das Konzentrationsverhältnis MC/NDS konstant gehalten ist. In diesem Fall wurde polyelektrolytähnliches Verhalten wie bei PVA-NDS (6) oder PVP-Kongorot-Lösung (5) nicht beobachtet.

Zur Erklärung dieses Viskositätsverhaltens ist anzunehmen, daß bei verdünnter MC-Lösung die adsorbierten NDS miteinander intramolekulare Brücken bilden, so daß Schrumpfung des MC-Molekülvolums entsteht, wohingegen bei konzentrierten MC-Lösungen oder bei den größeren Molekulargewichten von MC die adsorbierten NDS zwischen den MC intermolekulare Brücken aufbauen, so daß Viskositätszunahme verursacht wird. Bei der konzentrierten Stärkelösung (5%) wurde ein solcher intermolekularer Brückenbau durch NDS nicht beobachtet, weil vielleicht die molekulare Dimension von Stärke in Lösung nicht so groß ist.

Warum sich PVP-NDS-Komplex polyelektrolytisch verhalten, MC-NDS-Komplex dagegen nicht, bleibt noch eine offene Frage.

Der Solubilisationsversuch wurde auch in der MC-Netzmittellösung durchgeführt (Abb. 2 Kurve E, F). Bei 0,135% MC-Lösung verläuft die Kurve geradlinig und parallel zur Normalkurve (Netzmittel allein) über 0,3% NDS. Diese NDS-Konzentration stimmt mit der Konzentration des Viskositätsminimums (Abb. 12) überein. Bei 0,405% MC-Lösung stimmt dieser Wendepunkt (0,6% NDS) der Solubilisationskurve mit dem Maximum der Viskositätskurve (0,2% NDS) nicht überein, woraus zu erkennen ist, daß bei dieser MC-Konzentration eine intermolekulare Wechselwirkung überwiegt.

Die Adsorption aus Dialyseversuchen ist in Abb. 15 wiedergegeben. Die wirklichen und scheinbaren Adsorptionsmengen von NDS bei Salzzusatz (0, 0,03 und 0,1 M/l NaCl) nehmen für entsprechende CMC erheblich zu. Die Adsorption von NDS bei konstanter NDS-Konzentration und variierender MC-Konzentration wurde auch gemessen (Abb. 9 Kurve C). Diese Adsorptions- sowie Solubilisations-Ergebnisse sind ähnlich wie PVP, obwohl die Viskositätsverhalten einander entgegengesetzt sind.

Wie die MC geringe AO adsorbiert (Abb. 7 Kurve C), so zeigt sich auch bei Solubilisation von Y nur eine geringe Zunahme (Abb. 3 Kurve D). MC adsorbiert kein DTC, zeigt also keinen Effekt auf Solubilisation des Farbstoffs (Abb. 4).

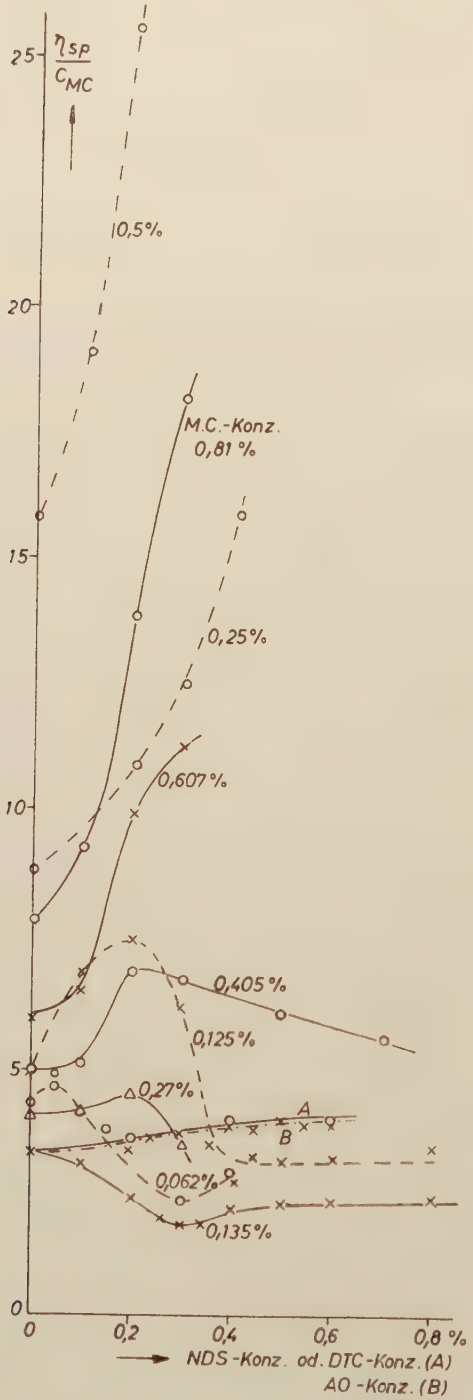


Abb. 12. Die reduzierte spezifische Viskosität von MC-Lösung (Cp 100) verschiedener Konzentrationen in Abhängigkeit von zugesetzter NDS oder DTC (Kurve A), AO (Kurve B)-Konzentration. — Abb. 13. Die reduzierte spezifische Viskosität von MC-Lösung des höheren Molekulargewichts verschiedener Konzentrationen in Abhängigkeit von zugesetzter NDS-Konzentration
(Die Abb. 12 u. 13 wurden zu einer Abbildung zusammengezogen)

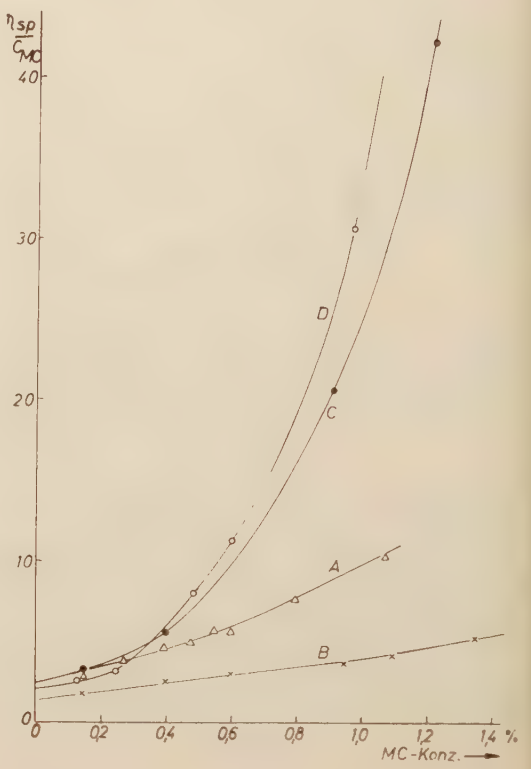


Abb. 14. $\left(\frac{\eta_{sp}}{C_{MC}} - C_{MC}\right)$-Diagramm von den Lösungen, die das Gewichtsverhältnis MC/NDS konstant behalten: A: ohne NDS, B: MC NDS = 0,45, C: MC/NDS = 1,33, D: MC/NDS = 2,02

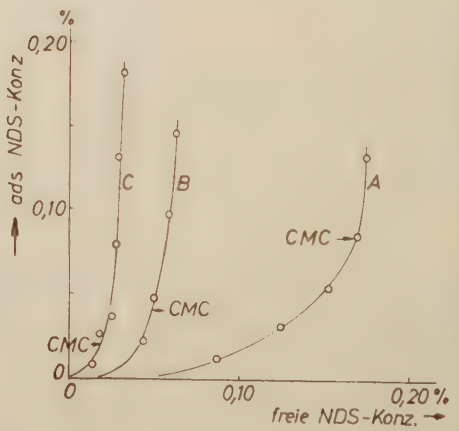


Abb. 15. Die Adsorptionsisotherme von NDS auf 0,135% MC unter Zusatz NaCl: A: ohne NaCl, B: 0,03 M/l NaCl, C: 0,1 M/l NaCl. bei 35°C. Der Pfeil bedeutet die CMC von NDS-Lösung bei jeder zugesetzten Salzkonzentration

Abb. 16 zeigt einen Vergleich an Solubilisationsvermögen von MC und PVP zu Y bei 0,2% NDS-Lösung.

Daraus ist ersichtlich, daß PVP einen größeren synergistischen Effekt als MC hat.

Bei Vergleich der Adsorption von NDS auf diesen beiden Polymeren finden wir, abgesehen von der hohen Konzentration von NDS, fast gleiche Adsorptionsmenge pro ein Grundmol bei Salzzusatz (Abb. 8 Kurve A. E) (0,135% MC und 0,085% PVP sind in Grundmolkonzentration fast dieselbe), und im Fall ohne Salzzusatz in 0,2% NDS verlaufen die beiden Solubilisationskurven (Abb. 16 Kurve A, B) bei der gleichen

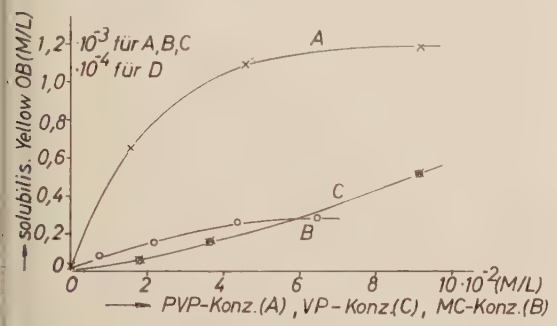


Abb. 16. Die Solubilisation von Yellow OB in 0,2% NDS-Lösung unter Zusatz von PVP (A), MC (B), und Vinylpyrrolidon (C)

Grundmolkonzentration miteinander der Abszisse parallel, d. h. die beiden Polymeren adsorbieren die gleiche Menge von NDS pro ein Grundmol.

Aus Abb. 16 folgt, daß die an PVP adsorbierte NDS ein größeres Solubilisationsvermögen als die an MC adsorbierten NDS hat. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß bei der Solubilisation in P-N-Komplexen die Struktur des Adsorbens (Polymere) eine große Rolle spielt. Die Absorptionsspektren des Yellow OB in P-N-Lösungen unterstützen diesen Schluß. Das Maximum der K-Bande der Absorptionsspektren von Y in NDS-Lösung (440 mμ) verschiebt sich nach der längeren Wellenlänge in P-N-Lösungen (zu 445 mμ bei MC und zu 460 mμ bei PVP) (Abb. 17a). Die Verschiebung der K-Bande nach längerer Wellenlänge deutet i. allg. den direkten Effekt der zugesetzten polaren Substanzen an (21). Das Laktam in der Pyrrolidon-Gruppe wirkt also stärker auf Y als die polaren Gruppen der MC.

Dagegen verschiebt sich das Maximum vom Absorptionsspektrum des Y in DAC (Abb. 17b) und DTC durch Polymerenzusatz nicht, weil diese beiden kationischen Netzmittel an dieses Polymere nicht adsorbieren.

Der wasserunlösliche Farbstoff Yellow OB oder Azobenzol löst sich sehr wenig in PVP-Lösung, und zwar bei Y im Molenverhältnis Y/(Grundmol PVP) $\fallingdotseq 10^{-4}$, dagegen MC, PEG und auch Vinylpyrrolidon haben bei derselben Konzentration keine solche Eigenschaft. Die endständige Carboxylgruppe von PVP möchte sich mit der Amino- oder Azogruppe dieser Farbstoffe verbinden, aber Polyacrylsäure (ein Produkt von Carbide and Carbon Chemicals Co.) verbindet sich nicht mit ihnen. Die direkte Adsorption von diesen wasserunlöslichen Farbstoffen auf PVP ohne Netzmittel wird gleichfalls durch die Laktam-Gruppe verursacht. PVP zeigt eigentlich eine außerordentlich starke Adsorptionsfähigkeit gegen wasserlösliche Farbstoffe (2, 5, 22).

Die Adsorptionskapazität pro Grundmol MC ist größer als für PVP (Abb. 8 Kurve A, E): Ein MC-Grundmolekül besitzt strukturell mehr polare Stellen für die Adsorption als ein Pyrrolidonmolekül.

Die reduzierte spezifische Viskosität von HC-Lösungen verändert sich kaum durch Zusatz von NDS (Abb. 18). Der Solubilisationsversuch zeigt auch nur

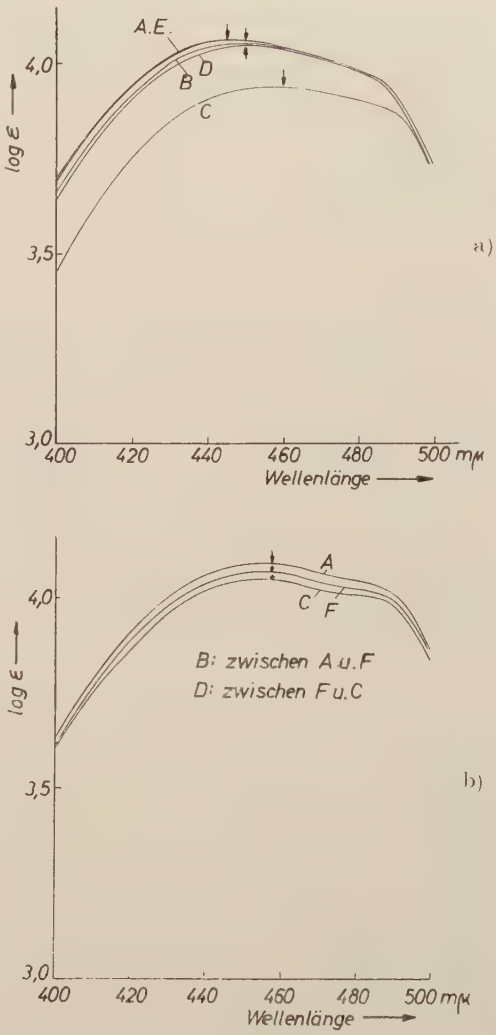


Abb. 17. Die Absorptionsspektren von Yellow OB in Netzmittel-Polymerenlösungen. (a): 1% NDS, (b): 0,3% DAC
A: ohne Polymere, B: MC 0,2%, C: PVP 0,2%, D: PEG (9000) 0,25%, E: PEG (300) 0,25%, F: PVA (0,33%). Das Absorptionsmaximum von Y in CCl_4 ist bei 440 mμ (15). Yellow OB 1,21 10^{-4} M/l

eine geringe positive synergistische Wirkung (Abb. 2 Kurve G). Es wird also erwartet, daß NDS an HC fast nicht adsorbiert wird.

Aus dem Vergleich von MC und HC könnte man etwa schließen, daß die OH-Gruppen nicht die wichtigen Adsorptionsstellen sind. Dies würde auch durch die relativ schwache Adsorptionsfähigkeit von PVA (Abb. 6 Kurve B) bekräftigt. Ohne Kenntnis des sterischen Faktors kann man jedoch darüber nicht ausdrücklich entscheiden (siehe die zusammenfassende Bemerkung).

3) Polyäthylenglykol und Polypropylenglykol.

Bekanntlich zeigt das Äthylenglykol eine synergistische Wirkung zur Solubilisation (23). Weil die Molekulargewichte des verwendeten PEG zu klein sind, um durch Dialyseversuch oder Viskositätsmessung die Adsorption von Netzmittel zu erkennen, haben wir es mit

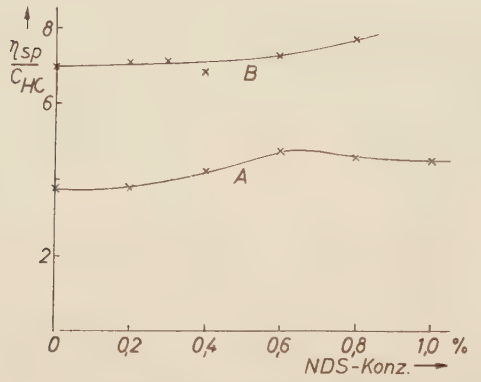


Abb. 18. Die reduzierte spezifische Viskosität von HC-Lösung in Abhängigkeit von zugesetzter NDS-Konzentration. A: HC 0,08%, B: HC 0,36%

Solubilisation wie bei den obigen Fällen bestätigt. Aus Abb. 19 ersieht man den Einfluß der Solubilisation von Y in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des PEG bei 0,25% Lösungen. Daraus ist klar, daß das PEG vom höheren Molekulargewichte ein größeres Solubilisationsvermögen hat. Aus den Absorptionsspektren von Y in

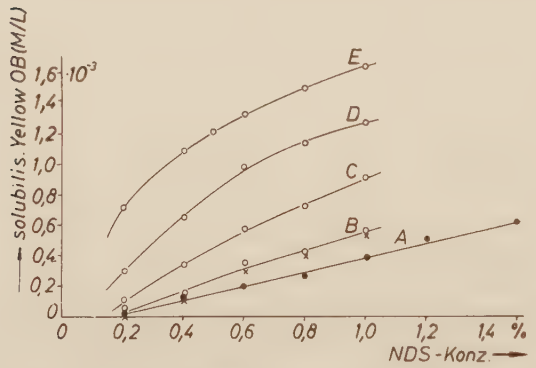


Abb. 19. Die Solubilisation von Y in 0,25% PEG-Lösungen verschiedener Molekulargewichte von PEG: A: ohne PEG (Normalkurve), B: 300, (× 0,25% Äthanol), C: 1000, D: 6000, E: 9000, in Abhängigkeit von NDS-Konzentration

NDS-PEG-Lösungen ist auch ersichtlich, daß sich das Absorptionsmaximum in PEG (Molekulargewicht 9000) (450 mμ) in Richtung nach längeren Wellenlängen verschiebt als in PEG (Mg. 300) (445 mμ) (Abb. 17a, Kurve D, E.)

Von diesen Ergebnissen ist qualitativ zu folgern, daß die Adsorption von DNS auf PEG vom Molekulargewicht abhängig ist. Zur Erklärung dieser Erscheinung sei der störende Einfluß der Endgruppe (-OH) des PEG auf die Adsorption von NDS oder die verstärkende Anziehungskraft mit steigendem Molekulargewicht des PEG anzudeuten. Solche Molekulargewichtsabhängigkeit vom Adsorbens auf die Adsorption wird in einigen Fällen beobachtet (2, 5, 24). Der Einfluß des PEG auf die Solubilisation bei anderen Netzmittellösungen wird in Abb. 3 und 4 aufgetragen: Die kationischen Netzmittel werden an PEG nicht adsorbiert (und auch Abb. 17b, Kurve D).

Scholtan hat unmittelbar die Adsorption von einigen Farbstoffanionen auf PEG gemessen (5).

Die Löslichkeit von PPG (Molekulargewicht 2000) in Wasser ist geringer als 0,1%. Dieses Polymere wird in anionischen so wie in kationischen Netzmittellösungen solubilisiert (Abb. 20). Da die kationischen Netzmittel auf PEG nicht adsorbieren, so wird ihre Adsorption an

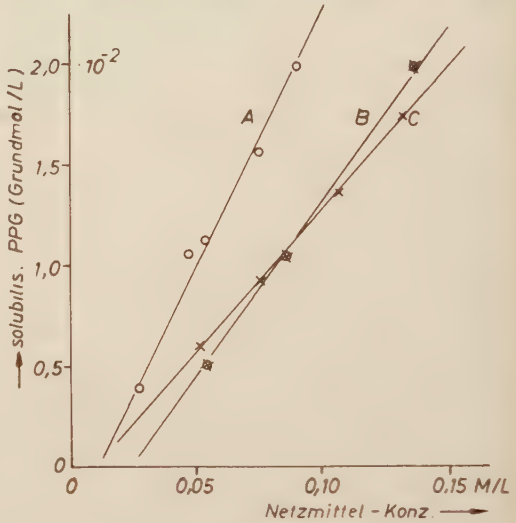


Abb. 20: Die Solubilisation von PPG in Netzmittellösung: A: NDS, B: DAC, C: DTC

PPG auch nicht erwartet, und das Mizellen-Innere hat eigentlich keinen genügenden Raum, um die großen Solubilisate (PPG) aufzunehmen.

Das Solubilisationsvermögen von DAC ist größer als von NDS bei der gewöhnlichen Solubilisation (25), das Solubilisationsergebnis von PPG zeigt aber das Gegenteil. Also dürfte der Solubilisationsmechanismus von PPG, da es eine ölige Flüssigkeit ist, als ein Übergangstyp zwischen gewöhnlicher Solubilisation und Komplexbildung zu verstehen zu sein.

Zusammenfassende Bemerkung

1. Über die Adsorption von Netzmittelionen auf wasserlöslichen Polymeren

Die Adsorption von Netzmittelionen an Latices von wasserunlöslichen Polymeren wie Polystyrol ist von der Ladungsnatur unabhängig (26). Bei der Adsorption von Netzmittelionen an wasserlösliche Polymere dagegen wirken beide stabilisierende Anziehungskräfte, nämlich die polare Anziehungskraft zwischen den hydrophilen Teilen von Netzmittelionen und Polymeren und die apolare Anziehungskraft zwischen ihren oleophilen Teilen (6). Obwohl z. B. NDS auf PVA, PVP und MC gut adsorbiert, ist das anionische Netzmittel AO nur auf PVP adsorbierbar. In diesen Fällen wirkt ein geeigneter sterischer Faktor zwischen oleophilen Teilen für die Adsorption stabilisierend. Im Gegensatz zu NDS adsorbieren weder die beiden kationischen Netzmittel, noch das nichtionische PEL an jedes Polymere. In diesen Fällen

handelt es sich für die Adsorption um den hydrophilen Teil der Netzmittel-Molekeln (—SO_4^-, —COO^-, NH_3^+, $N(CH_3)_3^+$, —O—(CH_2—CH_2—O)$_n$—H).

Beim Vergleich von vielen Polymeren als Adsorbentien wird gefolgert, daß der polare Teil des Netzmittelanions am Sauerstoffatom des Polymeren adsorbiert.

MC adsorbiert stark NDS, aber HC nicht: Die voluminöse Gruppe —O—C_2H_4—OH der HC statt —O—CH_3 der MC könnte die Adsorption von NDS auf dem ätherischen O-Atom verhindern. In gleicher Weise verhindert die voluminöse Trimethylgruppe am Stickstoffatom im DTC naturgemäß eine ausreichende Annäherung der adsorbierenden Stellen, vielleicht der polaren Teile von Polymeren und Netzmitteln (5).

Das einfachste anionische und kationische Netzmittel NDS und DAC zeigen die vollkommen gegensätzliche Adsorptionsfähigkeit, für die als erstes die elektrische Ladung berücksichtigt werden muß. Wie schon gezeigt wurde, kann man die Adsorption von Netzmitteln auf Polymeren wesentlich als eine Art von Mizellenbildung in der Umgebung des Polymeren veranschaulichen. Im allgemeinen vergrößert sich das Mizellvolumen durch Salzzusatz. Bei der Adsorption von Netzmittelionen an Polymere haben wir einen analogen Verlauf gefunden. Z. B. nimmt bei 0,085% PVP und 0,063% NDS die Adsorption von NDS ungefähr 20% mit zunehmender NaCl-Konzentration von 0,1 zu 0,2 M/l zu. Die Anziehungskraft zwischen Ion oder Dipolen allein ist also für die Erklärung dieser Adsorptionszunahme nicht ausreichend. Wir möchten demgemäß die Wasserstoffbindung berücksichtigen.

Die Bindung von einigen wasserlöslichen Farbstoffen R—NH_2 mit PVP wurde schon mittels der Wasserstoffbindung erklärt (5), und zwar bildet sich die Wasserstoffbindung zwischen —SO_4^- und Sauerstoffatomen vom Polymeren durch Vermittlung von Wasser-Molekülen (5, 27). Aber R—NH_3^+ adsorbiert nicht an diesen Polymeren, obwohl die Fähigkeit der Wasserstoffbindung von R—NH_3^+ stärker als die von R—NH_2 ist (28).

Wir können die Verschiedenheit zwischen den mizellaren Eigenschaften von kationischen und anionischen Netzmitteln noch nicht erklären (25). Daß PVP oder PVA mittels Wasserstoffbindung PEL (R—O—(CH_2 CH_2O)$_n$—H nicht adsorbieren, liegt vielleicht an der sterischen Hinderung durch die voluminöse Polyäthylenglykolgruppe.

Selbstverständlich muß die wichtige Rolle der Entropie in der Affinität bei solchen Adsorptionsreaktionen betont werden (5, 29). Dasselbe gilt auch bei der Mizellenbildung in der Netzmittellösung (30). PVA in Lösung adsorbiert etwas NDS, aber ein Stück PVA-Film löst sich nicht in der NDS-Lösung bei Zimmertemperatur: Weder adsorbiert der gequollene Film NDS, noch färbt er sich in Yellow OB-NDS-Lösungen.

Wie schon erwähnt, ist die Adsorption von Netzmitteln auf wasserlöslichen Polymeren eine der Mizellenbildung ähnliche Erscheinung. Die CMC der Netzmittellösung wirkt als der wichtige Faktor auf die Adsorptionsisotherme (Abb. 6 und 15). Die Abweichung von der Freundlichschen Adsorptionsgleichung wurde auch bei der Adsorption der oberflächenaktiven Substanzen an der Grenzfläche Wasser-Luft beobachtet (31).

2. Über die Solubilisation des Farbstoffs im P-N-Komplex und dessen Struktur

Bei der spektralen Untersuchung des solubilisierten organischen Absorbens (15) oder des Jodes (32) wurde bestätigt, daß im Mizellinneren mehr oder weniger Wassermoleküle vorhanden sind. Also ist für die Solubilisation der wasserunlöslichen Farbstoffe die vollkommene Hydrophobität des Mizell-Inneren nicht notwendig. Es ist denkbar, daß die adsorbierten Netzmittel auf dem Polymeren die lokalen Stellen ausbilden, die zur Einschließung des Farbstoffs strukturell geeignet sind. Dabei spielt die strukturelle Charakteristik der Polymeren, wie aus den Absorptionsspektren ersichtlich (Abb. 17), naturgemäß eine wichtige Rolle: Tatsächlich ist z. B. Yellow OB in Vinylpyrrolidon oder geschmolzenem PEG löslich.

Das erhöhte Solubilisationsvermögen von PVP bei kleineren Molenverhältnissen (adsorbierte NDS)/PVP ist erstaunlich (Abb. 8, Kurve C. Abb. 10, Kurve C). Natürlich ist ein unendlich hohes Solubilisationsvermögen bei unendlich kleinen Molenverhältnissen (adsorbierte NDS)/PVP nicht anzunehmen. Die linke Seite der Kurve C in Abb. 8 wird wahrscheinlich zu einem bestimmten Wert konvergieren.

Oberhalb der Adsorptionssättigung durch NDS scheiden diese lokalen Stellen aus, und das Solubilisationsvermögen der P-N-Komplexe erniedrigt sich wie Kurve C in Abb. 8, jedoch bleibt es etwa 10 mal größer als NDS allein. Im allgemeinen bleibt das Solubilisationsvermögen bei der gewöhnlichen Solubilisation fast unverändert bis zum Bereich

der konzentrierten Netzmittellösung (33). Das etwa zehnfach größere Solubilisationsvermögen bei mit NDS gesättigt adsorbiertem PVP wird also aus der einfachen Analogie mit der Mizellenstruktur konzentrierter Netzmittellösung allein nicht verstanden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Solubilisation von der Polymerenkonzentration ist kompliziert, weil die Adsorption des Netzmittels an Polymeren von der Netzmittelkonzentration abhängt. Die Solubilisationsmenge des Farbstoffs in P-N-Lösung ist eben bei der gesättigten Adsorption von Netzmittel (mit Pfeil bezeichnet in Abb. 2) nicht der Polymerenkonzentration proportional: Z. B. ruft beim System PVP-NDS dreifache Zunahme der PVP-Konzentration ungefähr vierfache Zunahme der Solubilisationsmenge hervor (Abb. 2, Kurve B, C). In diesem Fall scheint eine sekundäre Struktur zwischen den P-N-Komplexen die Solubilisation zu beeinflussen, wie bei gewöhnlichen Solubilisation in der konzentrierten Netzmittellösung.

Die Struktur des P-N-Komplexes ist noch nicht klar. Beim kleinen Molenverhältnis Netzmittel/Polymere geschieht die Bindung zwischen polaren Stellen des Netzmittels und Polymeren, wobei die Paraffinkette des adsorbierten Netzmittels an der Hauptkette des Polymeren entlang parallel liegt, und mit zunehmender Adsorption wird sich die Lage der Paraffinkette gegen die Polymerenkette verändern. Z. B. nimmt beim System PVP-NDS unter Zusatz von 0,1 M/l NaCl die Adsorption von NDS zwischen 0,05–0,15% NDS linear zu (Abb. 8, Kurve A), aber das Molenverhältnis Y/NDS vermindert sich allmählich (Kurve C), was bedeutet, daß der Adsorptionszustand von NDS auf PVP bei diesem Konzentrationsbereich nicht gleich ist. Selbst bei der gesättigten Adsorption von NDS auf 0,17% PVP unter Zusatz 0,1 M/l NaCl wird der P-N-Komplex nicht vollkommen verknäueln (Abb. 1, Kurve C). Das große Solubilisationsvermögen dieses Komplexes wird vielleicht durch solche Strukturen hervorgerufen werden.

Bei der Polyseife ist das Solubilisationsvermögen größer als das von Monoseife. D. h. die an Polymere gebundene Seife zeigt das größere Solubilisationsvermögen als die freie Seife (34). Es ist auch beobachtet worden, daß ein Polyseifenmolekül mit dem abnehmenden Gehalt an ‚Seifengruppen' das zunehmende Solubilisationsvermögen für Heptanol zeigt (10). Die Erklärung dafür läßt sich noch nicht geben. Diese und andere Eigenschaften der Polyseife sind sehr ähnlich denen der P-N-Komplexe.

Herrn Prof. Dr. N. Sata möchte der Autor für sein reges Interesse an der vorliegenden Arbeit bestens danken.

Den Herren H. Iwai, R. Yoshimoto, Y. Senoh, Y. Tsunoda, Y. Okawa und R. Asahina ist der Autor für die Überlassung der Versuchsmaterialien zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

1. Die Wechselwirkung von wasserlöslichen Polymeren mit Netzmitteln wurde in Abhängigkeit von Viskosität, Adsorption, Solubilisationseffekt des Farbstoffs und Absorptionsspektren des solubilisierten Farbstoffs untersucht.

2. Nur die Netzmittelanionen, und nicht die Netzmittelkationen adsorbieren an Polymeren, besonders oberhalb ihrer kritischen Mizellenkonzentration. Der Mechanismus solcher Adsorption wurde diskutiert.

3. Die starke synergistische Wirkung der Polymeren mit Netzmittelanionen zur Solubilisation wurde in der Abhängigkeit von der Struktur des Polymeren sowie von der Zusammensetzung des Adsorptionskomplexes untersucht.

Schrifttum

1) Klotz, L. M., The Proteins (H. Neurath und K. Bailey), Vol. I, Teil B, S. 727 (New York 1953). L. Michaelis, J. phys. colloid Chem. **54**, 1 (1950). F. Cramer, Einschlußverbindungen, S. 61 (Berlin, Heidelberg, Göttingen 1954).

2) Oster, G., J. Polym. Sci. **16**, 235 (1955).

3) Saito, S., Kolloid-Z. **137**, 93 (1954). Berichtig. ibid. **142**, 192 (1955).

4) Saito, S., ibid. **143**, 66 (1955).

5) Scholtan, W., Makromol. Chem. **11**, 131 (1953).

6) Saito, S., Kolloid-Z. **137**, 98 (1954).

7) Inokawa, S., J. chem. Soc. Japan **76**, 145 (1955).

8) Fong, W., W. H. Ward, Textile Research J. **24**, 881 (1954).

9) Isemura, T., Y. Kimura, J. Polym. Sci. **16**, 91 (1955).

10) Strauss, U. P., N. L. Gershfeld, J. phys. Chem. **58**, 747 (1954), ibid. **60**, 577 (1956).

11) Saito, S., H. Kishimoto, H. Okuyama, Y. Fujiyama, Kolloid-Z. **144**, 41 (1955).

12) Epton, S. R., Trans. Farad. Soc. **44**, 226(1948). A. S. Weatherburn, J. Am. Oil Chem. Soc. **28**, 233 (1951).

13) Sasaki, H., S. Saito, H. Okuyama, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 186 1957).

14) Harrap, B. S., I. J. O'Donnell, J. phys. Chem. **58**, 1097 (1954).

15) Sasaki, H., H. Okuyama, S. Saito, Bull. chem. Soc. Japan. **29**, 752 (1956).

16) Saito, S., Kolloid-Z., **133**, 12 (1953).

17) Biehn, G. F., M. L. Ernsberger, Ind. Eng. Chem. **40**, 1449 (1948).

18) McBain, M. E. L., E. Hutchinson, Solubilisation, S. 85 (New York 1955).

19) Klevens, H. B., J. Colloid Sci. **2**, 30 (1947).

20) Nozu, R., H. Torigata, S. Inokawa, J. chem. Soc. Japan. **72**, 1058 (1951).

21) Burawoy, A., J. Chem. Soc. (1939) 1177.

22) Reppe, W., Polyvinylpyrrolidon. (Weinheim 1954).

23) McBain, J. W., T. M. Woo, J. phys. Chem. **42**, 099 (1938).
24) Carrol, B., J. W. Vandyk, J. Am. chem. Soc. **76**, 2506 (1954).
25) Klevens, H. B., J. Chim. phys. **49**, 615 (1952). Kolloid-Z. **128**, 61 (1952).
26) Maron, S. H., M. E. Elder, J. Colloid Sci. **9**, 53 (1954).
27) Dixon, J. K., C. M. Judson, D. J. Salley, Monomolecular Layers (H. Sobotka) S. 98 (Washington 1954).
28) Pauling, L., The nature of chemical bond, S. 287 (London 1952).
29) Klotz, I. M., J. M. Urquhart, J. Am. Chem. Soc. **71**, 847 (1949). F. Karush, ibid. **72**, 2705 (1950).
30) Phillipps, J. N., Trans. Farad. Soc. **51**, 561 (1955).
31) Dervichian, D. G., Kolloid-Z. **146**, 96 (1956).
32) Sasaki, H., S. Saito, Vortrag in Kolloid-Symposium der Chemical Society of Japan in Nagoya (November 1955).
33) Green, S. A. A., J. W. McBain, J. phys. Chem. **51**, 286 (1947).
34) Strauss, U. P., E. G. Jackson, J. Polym. Sci. **6**, 649 (1951).

Aus dem Labor für Hochpolymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Zur Frage der Molekulargewichtsbestimmung Hochpolymerer aus Untersuchungen des Spreitungsverhaltens*)

(Untersuchungen an Polystyrol)

Von F. H. Müller und F. Krum

Mit 17 Abbildungen in 26 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 1. August 1956)

Aus Untersuchungen der Spreitung hochpolymerer Substanzen zu monomolekularen Filmen sollten sich Aussagen über Molekulargewichte gewinnen lassen. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu der Frage darstellen, inwieweit sich für Polystyrol als Beispiel eines Hochmolekularen zuverlässige Werte des Molekulargewichts ergeben.

Allgemeine Vorbemerkungen

Für sehr geringe Konzentrationen an Molekülen in einer Flüssigkeitsoberfläche besteht zwischen der zur Verfügung stehenden Fläche A und dem vom gespreiteten Film ausgeübten Oberflächenschub F ein Zusammenhang, völlig analog dem idealen Gasgesetz. Es gilt für dieses ideale zweidimensionale Gas:

$$FA = nRT \qquad [1]$$

(R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, n = Anzahl Mole, welche die Fläche A besetzen).

Werden m g einer Substanz auf eine Fläche A gespreitet und besitzt diese Substanz das Molekulargewicht M, so gilt $n = m/M$, und die Messung des Schubes F in diesem Zustand erlaubt unmittelbar die Berechnung von M.

Bei größeren Oberflächenkonzentrationen tritt – genau wie bei dem Übergang vom idealen zum realen Gas – der „Flächeneigenbedarf" des Einzelmoleküls als Korrektur in Erscheinung. Auch für die Schubkraft tritt eine Korrektur auf, die den Wechselwirkungskräften der einzelnen Moleküle untereinander bei kleinen Abständen zukommt. Gl. [1] modifiziert sich damit zu:

$$(F + F_0)(A - A_0) = nRT\,. \qquad [2]$$

Die Flächeneigenkorrektur A_0 bedeutet die von n Molen Substanz besetzte Fläche bei möglichst dichter Packung auf der Substratoberfläche. Die Schubkorrektur F_0 ist noch von A abhängig und setzt sich aus verschiedenen Attraktionskräften zusammen, die einander unter Umständen kompensieren können, da z. B. der Dipol-Dipol-Anteil dieser Kräfte je nach der gegenseitigen Orientierung der permanenten Dipole das Vorzeichen wechseln kann.

In vielen Fällen ist es möglich, besonders bei Hochpolymeren, in guter Annäherung auf die Schubkorrektur F_0 zu verzichten. Gl. [2] geht dann über in

$$F(A - A_0) = nRT \qquad [3]$$

und ist als Volmers Zustandsgleichung bekannt (1).

In der Form

$$FA = FA_0 + \frac{m}{M}RT \qquad [4]$$

stellt Gl. [2] eine Gerade dar, wenn man FA als Funktion von F auffaßt (Abb. 1a). Die Abweichungen der FA/F-Diagramme von der Geraden geben Aufschluß über den Einfluß der als vernachlässigbar klein angesehenen Schubkorrektur. Das Durchlaufen eines Minimums spiegelt die Konkurrenz der einzelnen Attraktionskräfte wieder (Abb. 1b).

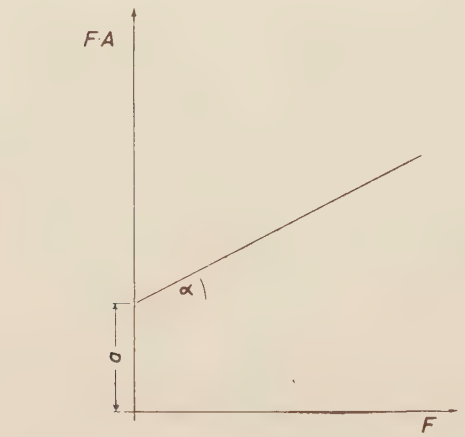
Während die Neigung der Geraden ein Maß für den Flächeneigenbedarf des Films bei dichter Packung gibt, läßt sich aus dem Ordinatenabschnitt a, den man nach Extrapolation des geraden Kurventeils im FA/F-Diagramm für $F = O$ findet, das Molekulargewicht berechnen. Nach Gl. [4] gilt:

$$M = \frac{mRT}{a}\,. \qquad [5]$$

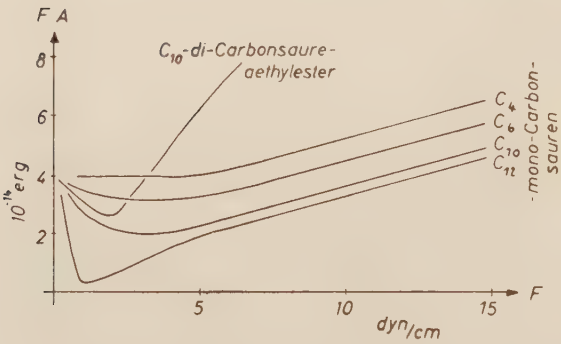
Diese Methode zur Ermittlung von Molekulargewichten hat für niedermolekulare Substanzen kaum Bedeutung, da andere bewährte Methoden existieren. Sie wäre jedoch für makromolekulare Stoffe von Interesse, vorausgesetzt, daß die Bedingungen so gewählt werden können, daß der Oberflächenfilm im quasi-Gaszustand vorliegt.

Bull (2) konnte die Brauchbarkeit letzterer Methode für Proteine zeigen (Tab. 1). Auch Guastalla (2a) hat sie, in der Auftragung abgewandelt, angewandt und bei extrem kleinen Schubwerten im Bereich von 10^{-2} und 10^{-3} dyn/cm gemessen. Ebenso erhielt Jaffe (3) ausgezeichnete Ergebnisse an fraktionierten Zelluloseazetaten (Tab. 2).

*) Nach Peilergebnissen und der Dipl.-Arbeit von F. Krum.



a)



b)

Abb. 1. a) Darstellung der Gl. [4]; b) Experimentelle Beispiele zur Auftragung nach Gl. [4], [de Boer (14)]

Tabelle 1 (Bull)

Protein	Molekulargewicht aus Film	Ultrazentrifuge	A_0 cm²/μg
Eialbumin.....	40000	—	—
Eialbumin.....	44000	43800	9,7
Gliadin	27000	27700	—
Hämoglobin	12000	69000	—
β-Lactoglobulin ..	17100	41800	12,5
β-Lactoglobulin ..	34300	—	14,0
Zein	20100	40000	8,3

Tabelle 2 (Jaffe)
Zelluloseazetat

Molekulargewicht nach Schubmessungen	Viskosimetrie
178000	142000
23000	27700
15000	16600

Aber auch aus dem Eigenflächenbedarf A_0 lassen sich unter gewissen Voraussetzungen Schlüsse auf das Molekulargewicht ziehen. Man muß hierzu allerdings Kenntnis darüber besitzen, welche Gestalt das einzelne Molekül im gespreiteten Zustand besitzt.

Die Spreitung von Makromolekülen erfolgt aus sehr verdünnter Lösung, in der das einzelne gelöste Molekül je nach Lösungsmittel als mehr oder weniger enger Knäuel vorliegt. Beim Wegdunsten oder Abwandern des Lösungsmittels in die Trägerflüssigkeit kann im Grenzfall zweierlei passieren. Der Knäuel kollabiert aus seiner räumlichen statistischen Gestalt in eine flächenhafte statistische Gestalt (Abb. 11a, b, S. 35). Sein mittlerer Durchmesser sollte dann proportional zur Wurzel aus dem Molekulargewicht sein. Dieser Fall tritt auf, wenn das Molekül bei Spreitung auf Wasser eine genügend große Zahl von hydrophilen Gruppen enthält, wie z. B. das Polyvinylacetat. Der einzelne Knäuel kann sich aber auch zu einer mehr oder weniger engen kugelförmigen Konfiguration zusammenballen (Abb. 11c). Das wird insbesondere dann der Fall sein, wenn die Substanz zur Trägerflüssigkeit insgesamt lyophob ist. Ein gutes Beispiel hierfür dürfte Polystyrol, gespreitet auf Wasser, darstellen. Dieser Fall sei im folgenden betrachtet.

Vorausgesetzt, daß jedes einzelne Polystyrolmolekül als Kugel das Substrat bedeckt und diese Kugeln eine Dichte besitzen, die etwa gleich der Dichte ϱ des kompakten Polystyrols ist, so wird bei Zusammenschieben der Kugeln der Oberflächenschub für den Kompressionszustand steil ansteigen, bei dem sich die Kugeln gerade untereinander berühren. Der Wert für diese sogenannte Dichtpunktfläche A_D muß damit charakteristisch für die Größe der Kugeln sein. In der Tat läßt sich aus aufgespreiteter Menge m und Dichtpunktfläche – immer vorausgesetzt, daß sämtliche Moleküle sich als einzelne Kugeln auf der Wasserfläche spreiten – die Dicke des Films und damit der Durchmesser der Kugeln berechnen. Die Annahme über die Dichte für die einzelne Kugel gestattet die Berechnung des Gewichtes der einzelnen Kugel und damit des Molekulargewichts der gespreiteten Substanz.

Bekannt ist das Molekulargewicht M_0 des Grundbausteins der polymeren Substanz. Aus dem Wert der Dichtpunktfläche A_D und dem Molekulargewicht des Grundbausteins folgt der Flächenbedarf A_G für den Grundbaustein selbst (N = Loschmidtsche Zahl, n = Zahl der Grundbausteine in der gespreiteten Menge m).

$$A_G = A_D \cdot \frac{1}{n} = \frac{A_D \cdot M_0}{m \cdot N} \,. \qquad [6]$$

Unter der Voraussetzung der Kugelform und einer hexagonalen Packung der makromolekularen Kugeln am Dichtpunkt ergibt sich andererseits, daß das Molekulargewicht M der Makromolekule um so größer ist, je kleiner der auf den Grundbaustein bezogene Flächenbedarf A_G. Es gilt unter Verwendung von Gl. [6]:

$$M = \frac{27\sqrt{3} \cdot N}{2\pi^2 \varrho^2} \cdot \frac{m^3}{A_D{}^3} \,. \qquad [7]$$

Damit wäre für Substanzen, die sich gegenüber der Unterlage ausreichend lyophob verhalten, z. B. wie das Polystyrol gegenüber Wasser, eine weitere sehr einfache Methode der Molekulargewichtsbestimmung gegeben, die Schlüsse aus Messungen im Schubspannungsbereich zwischen 0 und 10 dyn/cm gestattet.

In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel des Polystyrols geprüft werden, ob die so erhaltenen Ergebnisse mit den nach anderen Methoden bekannten Molekulargewichten der untersuchten Proben übereinstimmen.

Anlaß zu dieser Untersuchung war die Tatsache, daß einerseits eine Angabe über Polystyrol vom Molekulargewicht 206000 von Parker und Shereshefsky (4) vorlag, bei der

der Kugeldurchmesser aus der Filmdicke experimentell zu 88 Å folgt, während aus Molekulargewicht und Dichte sich ein Durchmesser von 80 Å ergibt, andererseits ein bei uns untersuchtes Polystyrol vom Molekulargewicht 600000 mit guter Näherung eine gegenüber Shereshefsky kleinere Dichtpunktfläche entsprechend der aufgeführten Beziehung Gl. [7] zeigte.

Apparatives

Die Experimente wurden mit einer von Huff (5) aufgebauten registrierenden Langmuir-Waage durchgeführt, die im Prinzip der von Heller, Fretzdorff und Weitzel (6) beschriebenen entspricht.

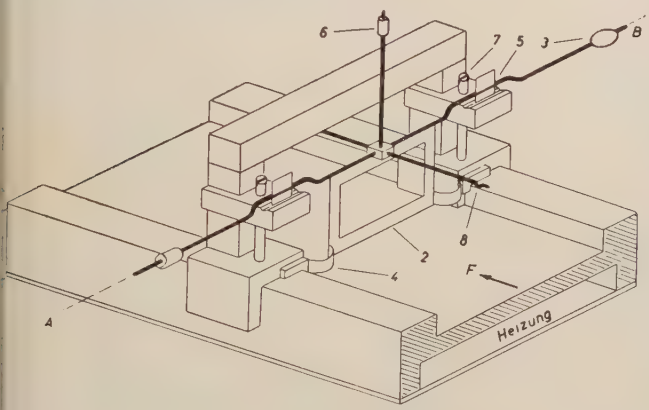


Abb. 2. Die Schneidenbarriere

Für die vorliegenden Zwecke wurde nur das eigentliche Meßsystem, die Barriere, weiterentwickelt (Abb. 2). Während das bisherige System neben einer reinen Drehbewegung um die Achse *AB* auch Auslenkungen von dieser Achse zur Folge hat, ist das neue System um den Drehpunkt in Schneiden (*5*) gelagert. Die Rückstellkraft wird im wesentlichen nur durch die Blattfedern (*4*) bedingt, die wegen der größeren Empfindlichkeit wesentlich stärker gewählt werden können und damit zugleich für dieselbe Empfindlichkeit wie bei der früheren Konstruktion noch größere Stabilität des Systems gegenüber Schlingerbewegungen ergeben. Außerdem ist das System praktisch im Schwerpunkt aufgehängt, somit übertragen sich Erschütterungen von außen nicht auf die Anzeige.

Abb. 3 zeigt die Linearität der Registrierausschläge mit steigender Belastung der Schneidenbarriere am Eichhebel Abb. 2 (*8*). Die Darstellung ist zugleich eine Kontrolle der photoelektrischen Meßwertübertragung.

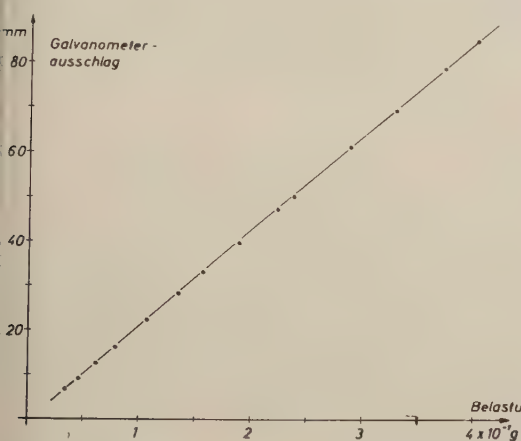


Abb. 3. Kontrollregistrierung: Linearität des Meßsystems (Schneidenbarriere). Dicke der Blattfedern: 0,04 mm, Breite 9 mm

Die Eichung

1. Eichung durch Vergleich

In vorangehenden Arbeiten (5) (6) erfolgt die Eichung der Langmuir-Waage mittels einer Substanz von bekanntem Schub. Danach bestimmt man den Schubwert eines definierten Eichausschlages der Barriere.

In der Arbeit von Huff (5) und in der vorliegenden wurde Stearinsäure (Abb. 4) als Eichsubstanz verwendet; ihr Knickpunkt *K* ist unter gegebenen Bedingungen sowohl hinsichtlich des Schub- als auch des Flächenwertes sehr gut reproduzierbar.

Die Koordinaten charakteristischer Punkte hängen jedoch außer von der Reinheit der Eichsubstanz auch von den äußeren Bedingungen ab (Tab. 3).

Aus den unterschiedlichen Angaben der Autoren über den Schub am Knickpunkt folgt, daß eine absolute Eichung der Waage angestrebt werden sollte. Auf diese Absolut-Eichung werden dann die Messungen mittels einer Relativ-Eichung angeschlossen.

Das Drehmoment zur Erzeugung eines hinreichend definierten Eichausschlages kann mit Hilfe einer Magnetspule oder durch Anhängen eines bestimmten Gewichtes an den Eichhebel (*8*) (Abb. 2) hergestellt werden. Eine größere Zahl von Parallelversuchen zeigte, daß die letztere Möglichkeit vorzuziehen ist, weil sie mit kleineren statistischen Schwankungen behaftet ist als die erste.

Tabelle 3

Stearinsäure

F_K = Schubwert in dyn/cm am Knickpunkt *K*

Autor	F_K	Äußere Bedingungen
Brill	14,5	auf frisch dest. Wasser
	18,5	auf $\frac{n}{10}$ bis $\frac{n}{100}$ HCl
Matuura ..	38,5	24° C, Leitungswasser p_H 7,2
	22	21° C, auf frisch dest. Wasser p_H 6
	24	21° C, auf $\frac{n}{100}$ HCl, p_H 2,1
Marcelin ..	19	36° C, „Sättigungsdruck“
K. Schäfer	23—24	20—22° C, auf $\frac{n}{1000}$ HCl
Harkins ..	26,5	p_H 3
	25	25° C
	16	auf Wasser
	22	auf HCl-Substrat

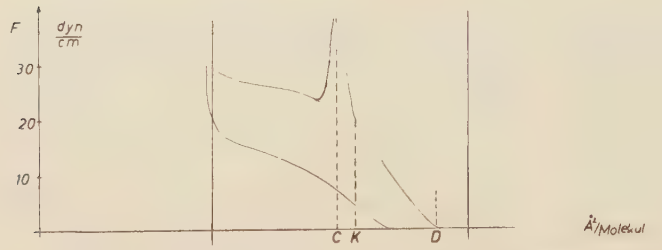
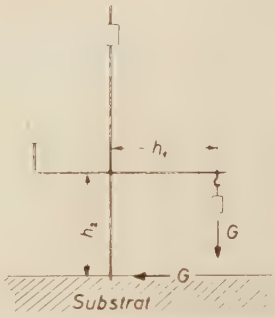


Abb. 4. Schub-Flächen-Isotherme der Stearinsäure. Charakteristisch sind: *D* Dichtpunkt, *K* Knickpunkt, *C* Kollaps



Die vorliegenden F/A-Registrierungen beruhen also auf Relativmessungen, bezogen auf ein vorher absolut festgelegtes System.

2. *Absolute Eichung*

Während einer Schubmessung wird die Barriere über die ganze Länge durch einen flächenhaft wirkenden Schub F beansprucht. Die Barriere beantwortet diese Belastung mit einem kleinen Ausschlag f_1, der dem Schub F proportional ist:

$$f_1 = k_1 \cdot F\,. \qquad [8a]$$

Zur Schubwertbestimmung müßte man einen flächenhaften Eichschub von bekannter Größe wirken lassen. Es ist einfacher, durch Anhängen eines bestimmten Gewichtes G an den Eichhebel (*8*) die Barriere zentral zu belasten (Abb. 2 und 5a). Wenn der Eichhebel senkrecht auf dem Barrierenrahmen (2) steht und $h_1 = h_2$ ist, so wirkt das Gewicht G wie eine punktförmig ansetzende horizontale Kraft von der Größe G in der Mitte der Barriere im Abstand h_2 von der Drehachse AB; man erhält einen Ausschlag

$$f_2 = k_2 \cdot G. \qquad [8b]$$

Eine zentral angreifende Kraft G und ein kontinuierlich über die ganze Barrierenlänge wirkender Schub F stellen jedoch für die Barriere zwei verschiedene Belastungsfälle dar. Um sie miteinander vergleichen zu können, muß man die wirksame Barrierenlänge L_w kennen, die definiert ist durch

$$G \quad L_w \cdot F. \qquad |9|$$

L_w wird zur Eichung gebraucht, als Umrechnungsfaktor zwischen dem kontinuierlichen Schub F und einer einzelnen Kraft G, welche die Barriere zentral belastet. Aus Gl. [8a, b] folgt

$$\frac{k_1}{k_2} = L_w \cdot \frac{f_1}{f_2} \text{ und für } f_1 = f_2 \text{ gilt } \frac{k_1}{k_2} = L_w. \qquad [9a]$$

Diese Rechnung zur Bestimmung von L_w wird im folgenden durchgeführt.

Heller, Fretzdorff und Weitzel (6) konnten für das verwendete Meßsystem die wirksame Barrierenlänge nicht berechnen, weil sich die Gegebenheiten ihrer Barriere nur sehr kompliziert in ein rechnerisch äquivalentes System übertragen ließen. Dies ist aber für die hier benutzte Schneidenbarriere wegen ihrer Einfachheit möglich.

Zunächst lassen sich die halbkreisförmigen Federn (*4*) (Abb. 5b und 6) durch ihnen äquivalente elastische Durchmesser ersetzen. Im Falle eines flächenhaft wirkenden Schubes F werden die federnden Halbkreise am ganzen Umfang von kleinen auf die Kreismitte Z gerichteten Kräften belastet. Sie lassen sich in Komponenten zerlegen, wobei die Teilkräfte parallel zu AB nichts

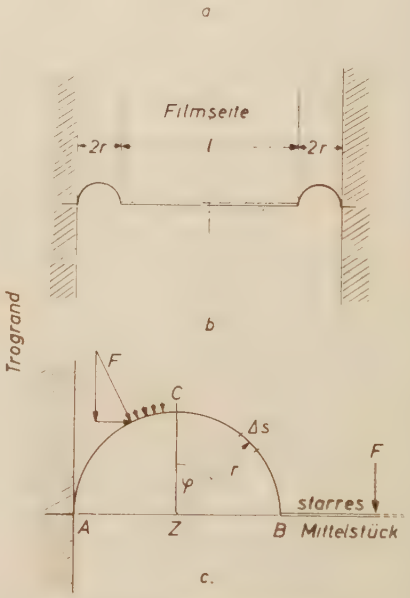


Abb. 5. Schneidenbarriere:
a) Seitenansicht; $h_1 = 34$ mm, $h_2 = 35{,}5$ mm;
b) Aufsicht; $2r = 14$ mm, $l = 56$ mm;
c) Ausschnitt aus b)

zum Schub in Richtung CZ beitragen. Auf das Stück ds des Umfanges wirkt die Kraft $dK = F\,ds$, und davon in Richtung CZ die Komponente

$$dK' = F\,ds \cdot \cos\varphi = F \cdot r \cdot \cos\varphi \cdot d\varphi. \qquad [10]$$

Integriert erhält man:

$$K' = F \cdot r \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos\varphi \cdot d\varphi = 2r \cdot F\,. \qquad [10a]$$

Damit läßt sich die Barriere auf ein einfacheres System zurückführen (Abb. 6).

Es sind nun die Auslenkungen f_1 und f_2 für die beiden Belastungsfälle Abb. 6c, d zu bestimmen. Fall 6d läßt sich auf 6e zurückführen, da der mittlere Barrierenteil (Barrierenrahmen) mit der Länge l starr ist.

Eine weitere Vereinfachung ist durch eine Betrachtung der Belastungsfälle beidseitig eingespannter elastischer Stäbe von gleichmäßigem Querschnitt möglich (Abb. 7).

Man kann sich in den Fällen 7a bis c die Stäbe in der Mitte aufgeschnitten und mit einem starren Mittelstück von der Länge l versehen denken. Die Tab. 4 gibt die maximale Auslenkung f in den verschiedenen Belastungs-

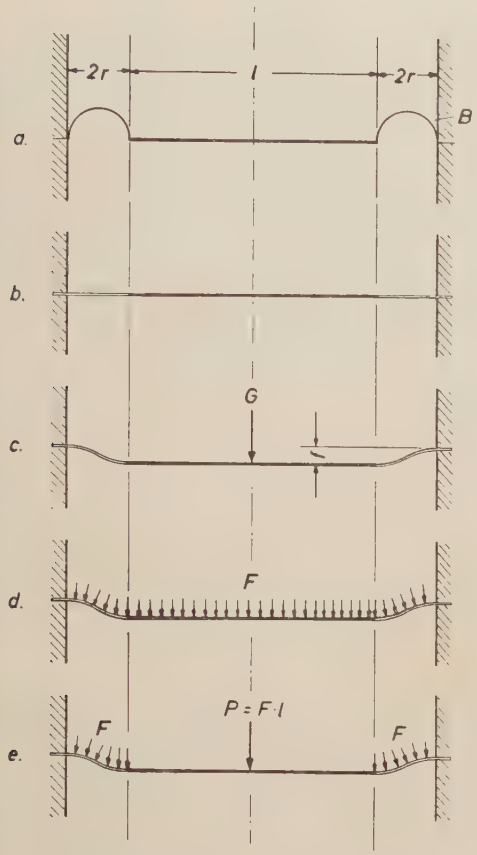


Abb. 6. Schubverhältnisse an der Barriere: a) Technische Ausführung der Barriere; b) Ersatz der Blattfedern B in a) durch elastische, auf beiden Seiten starr (ohne Gelenke) angeschlossene Zwischenstücke nach Gl. [10a]; c) Belastung der Barriere durch eine einzelne, zentral wirkende Kraft G; d) Kontinuierliche Belastung durch Flächenschub F; e) Schub F für das starre Mittelstück durch zentrale Kraft $P = F \cdot l$ ersetzbar

fällen der Abb. 7 an (7). Es handelt sich um vereinfachte Lösungen der Differentialgleichung für die elastische Linie bei verschiedenen Randbedingungen für den Fall, daß f so klein bleibt, daß im Material keine Längsspannungen auftreten und die Dicke klein gegen die Länge bleibt.

Tabelle 4

E Elastizitätsmodul, I Trägheitsmoment, EI Biegungsfestigkeit

Belastungsfall	Abb. 7	max. Auslenkung
Zentrale Einzelkraft G	a	$f = \frac{r^3}{3EI} G$
Kontinuierlicher Schub F	b	$f = \frac{2r^3}{3EI} Fr$
Zentrale Einzelkraft $P = Fl$ + kontinuierlicher Schub F	c	$f = \frac{r^3}{3EI} P + \frac{2r^3}{3EI} Fr$

Nun läßt sich nach Tab. 4 die Auslenkung f_2 der Barriere für den Fall Abb. 7a angeben, daß man den Eich-

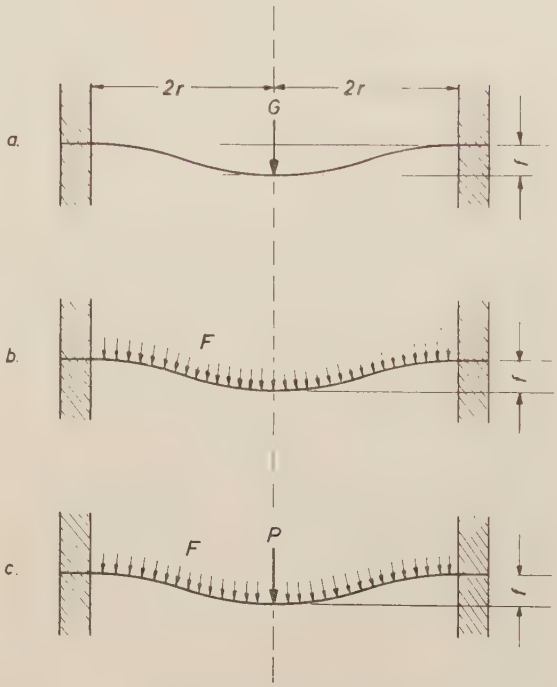


Abb. 7. Die elastische Linie bei verschiedenen Belastungsfällen

hebel mit einem Eichgewicht G belastet:

$$f_2 = \frac{r^3}{3EI} \cdot G. \qquad [11]$$

Für den über die ganze Barrierenlänge $(4r + l)$ wirkenden Schub F gilt der Fall Abb. 7c:

$$f_1 = \frac{r^3}{3EI} \cdot (l + 2r) \cdot F \text{ mit } F \cdot l = P. \qquad [12]$$

Setzt man $f_1 = f_2$, so erhält man die Lösung der Gleichung

$$\frac{k_1}{k_2} = L_w. \qquad [9a]$$

Die wirksame Barrierenlänge L_w ist damit

$$L_w = l + 2r. \qquad [13]$$

Nach den Abmessungen der hier verwendeten Schneidenbarriere bestimmt sich die wirksame Barrierenlänge zu

$$L_w = l + 2r = 5{,}6 \text{ cm} + 1{,}4 \text{ cm} = 7{,}0 \text{ cm}. \qquad [14]$$

Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich der Knickpunktschub F_K einer Stearinsäure-Eichkurve festlegen (Abb. 4). Der dem Schub F_K am Knickpunkt K entsprechende Ausschlag f läßt sich durch Anhängen eines Gewichtes von 144,5 mg an den Eichhebel erzielen. Wegen der Ungleichheit der Längen h von Eichhebel und Barrierenhöhe wirken von diesem Gewicht nur 144,5 mg $\frac{34}{35{,}5} = 139$ mg in horizontaler Richtung, das sind $G_K = 136{,}3$ dyn. Aus Gl. [9] findet man also unter Berücksichtigung von Gl. [14] für den Knickpunktschub

F_K der Stearinsäure

$$F_K = \frac{G_K}{L_w} = \frac{136{,}3\ \text{dyn}}{7{,}0\ \text{cm}} = 19{,}5\ \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}. \qquad [15]$$

Der Wert F_K dient nun im weiteren zur relativen Schubeichung der registrierten F/A-Isothermen.

Die Versuchstemperatur

Der Boden des Troges der Langmuir-Waage ist hohl und wird durch einen wasserdichten Deckel von unten abgeschlossen. Der Hohlraum wird von temperiertem Wasser eines Ultra-Thermostaten durchströmt. Der Wärmekontakt ist so gut, daß die Temperatur des Substrates nach einigen Minuten, d. h. gerade der Zeit, die bei Serienmessungen zur Vorbereitung eines Versuches gebraucht wird, nur noch um etwa 1/20° C von der festgesetzten Versuchstemperatur verschieden ist.

Elektrische Konstanz der Meßwertübertragung

Die Auslenkung des Meßsystems wird photo-elektrisch übertragen und automatisch-kontinuierlich registriert (Abb. 8) (5). Die Anordnung ist gegen Spannungsschwankungen der Beleuchtung des photo-elektrischen Teiles sehr empfindlich. Als Stromquelle dienen Bleisammler, deren Ladungszustand durch eine Kompensationsschaltung kontrollierbar konstant gehalten wird. Der Glühfadenverschleiß der Einfadenlampe wird nicht berücksichtigt; er hat aber bei den vorliegenden Messungen im mittleren bis höheren Schubbereich keine merklichen Abweichungen verursacht. Wenn die mechanische Empfindlichkeit des gesamten Meßsystems durch eine gerade noch mit Sicherheit von den Diagrammen ablesbare Schubdifferenz ausgedrückt wird, dann ist die elektrische Inkonstanz kleiner als die mechanische Empfindlichkeit in dem untersuchten Schubbereich.

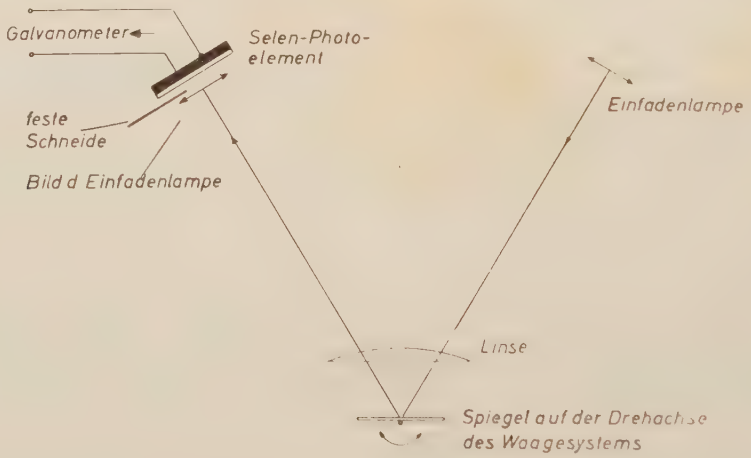


Abb. 8. Photo-elektrische Übertragung des Meßwertes (Spiegeldrehung)

Ergebnisse

Es standen eine Reihe fraktionierter Polystyrolproben zur Verfügung, deren Molekulargewichte, viskosimetrisch bestimmt, vorlagen[1]). Es wurden vier über weiten Bereich verteilte Fraktionen herausgegriffen.

Als Lösungsmittel für die zur Spreitung aufzubringende Lösung diente Benzol, als Substrat wurde Wasser, in einer Quarzapparatur doppelt destilliert, angewendet. Die Spreitung erfolgte für jede Fraktion aus zwei verschiedenen Lösungskonzentrationen Polystyrol-Benzol. Die Wartezeit zum Verdampfen des Benzols nach Aufbringung der Lösung auf die Wasseroberfläche betrug bei allen Versuchen 8 Minuten. Die aufgetropften Lösungsmengen wurden im Rahmen der möglichen Versuchsbedingungen variiert. Die Temperatur des Substrates war stets $25 \pm 0{,}05°$ C.

Abb. 9 zeigt den Typus der erhaltenen Meßkurven, eine unmittelbare Wiedergabe der Registrierung mit Verkleinerung im Verhältnis 1 : 4. Ganz rechts findet sich, in der Reproduktion Abb. 9 nicht erkennbar, die Eichzacke für die Schubspannung. Die beiden senkrechten Linien sind Flächenmarken. Eichzacke und Flächenmarken gestatten bei Kenntnis der insgesamt aufgebrachten Polystyrolmenge in die Registrierung Ordinaten-

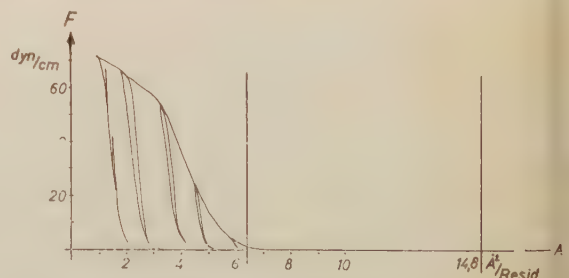


Abb. 9. F/A-Isotherme des Polystyrols mit zyklischen Entlastungen

[1]) Für die Überlassung der Substanzen danken wir den Herren G. V. Schulz (Mainz) und K. Überreiter (Berlin) verbindlichst.

und Abszissenwert, letzteren zweckmäßig in Å²/Residuum, einzutragen. Die vorliegende Kurve wurde mit zyklischen Rückläufen des Barrens gefahren. Sie zeigt, daß unmittelbar nach dem ersten Anstieg der zusammengeschobene Film nicht wieder von selbst spreitet. Dieses vollkommen irreversible Verhalten weist darauf hin, daß vom ersten Augenblick an des Auftretens eines Schubes ein offenbar plastisches Ineinanderpressen der Polystyrolmoleküle (der Kugeln) erfolgt, das nur im Rahmen einer elastischen Dehnung des festen Films bei Entlastung zurückgeht.

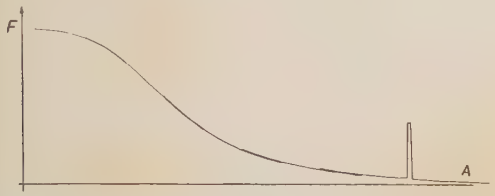


Abb. 10. F/A-Isotherme des Polyvinylazetates mit zyklischen Entlastungen

Als völlig entgegengesetzter Typ sei zum Vergleich in Abb. 10 ein Schubflächendiagramm des gut und reversibel spreitbaren Polyvinylacetats gezeigt. Bei dieser Substanz tritt bei jeder Entlastung wieder eine Spreitung des Films auf die gesamte verfügbare Fläche ein.

Charakteristisch ist ferner der Unterschied der Flächenwerte für den ersten Anstieg der Schubspannung. Die Flächenwerte für Polystyrol, pro Residuum gerechnet, sind wesentlich kleiner als der Flächenbedarf des Grundbausteins der Kette des Styrolrestes, während sie beim Polyvinylacetat diesem Platzbedarf des Grundbausteins etwa entsprechen[2]).

rols als praktisch kompakt aufgerollte Knäuel, im Falle des Polyvinylacetats als statistisch geknäulte Scheibchen (Abb. 11).

Tab. 5 und 6 fassen die Ergebnisse zusammen. Die Spalten 5 und 6 von Tab. 6 enthalten die absolute und spezifische Dichtpunktfläche. Spalte 7 gibt die Dichtpunktfläche pro Grundbaustein wieder, wie sie aus dem Experiment folgt, während Spalte 8 den zu erwartenden Wert gemäß Gl. [7] und dem viskosimetrischen Molekulargewicht zeigt. In Spalte 9 sind die gemäß Gl. [7] berechneten Molekulargewichte aus den experimentell gefundenen Residuumflächen aufgezeichnet.

Tabelle 5

Kennziffer	Viskosimetrisches Molekulargewicht	Lösungsnummer	Konzentration g P'styrol / 1 g Lösung	Konzentration Residuen / 1 g Lösung
D	2700	XXVI	$5{,}96\ 10^{-4}$	$3{,}45\ 10^{18}$
		XXVII	$2{,}24\ 10^{-4}$	$1{,}298\ 10^{18}$
C	70000	XXV	$6{,}99\ 10^{-4}$	$4{,}06\ 10^{18}$
		XXVIII	$2{,}18\ 10^{-4}$	$1{,}263\ 10^{18}$
A	169400	XXI	$6{,}88\ 10^{-4}$	$3{,}99\ 10^{18}$
		XX	$2{,}01\ 10^{-4}$	$1{,}164\ 10^{18}$
B	1699000	XXIII	$6{,}73\ 10^{-4}$	$3{,}90\ 10^{18}$
		XXIV	$2{,}12\ 10^{-4}$	$1{,}23\ 10^{18}$

Entgegen der einfachen theoretischen Vorstellung ergibt sich eine Abhängigkeit der Dichtpunktfläche sowohl von der Konzentration der gespreiteten Lösung als auch von der aufgebrachten Menge. Die hierdurch verursachte Variation ist jedoch kleiner als die Variation des Dichtpunktwertes, wie er gemäß Formel [7] in Abhängigkeit vom Molekulargewicht erwartet werden müßte. Abb. 12 veranschaulicht diese Verhältnisse nochmals graphisch. Die eingezeichneten Kreise stellen

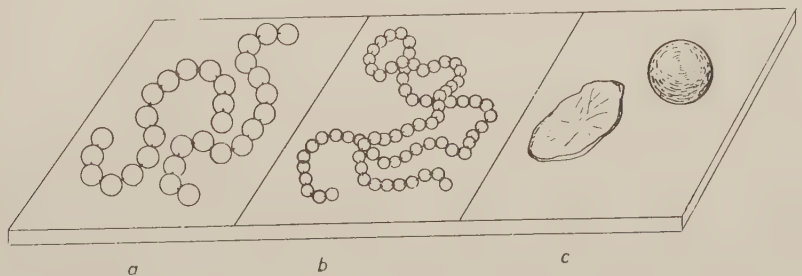


Abb. 11. Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche

Gerade hieraus kann unter anderem auf die verschiedene Art der Lagerung des einzelnen Kettenmoleküls in der Oberfläche geschlossen werden: im Falle des hydrophoben Polysty-

sämtlich Meßwerte, die Gerade die Lage der theoretisch zu erwartenden Werte dar. Nur im mittleren Molekulargewichtsbereich schwanken die Meßpunkte statistisch um die theoretische Gerade herum. Sowohl für das niedrige, wie für das hohe Molekulargewicht fallen sie

[2]) Erster Schubanstieg für Polystyrol bei ~ 8 Å²/Residuum, für Polyvinylacetat bei ~ 50 Å²/Residuum (Empfindlichkeit ~ 0,2 dyn/cm).

Tabelle 6

1	2		3	4	5	6	7	8	9
Versuchs-nummer	Viskosimetrisches Molgewicht und Lösungsnummer		Gespr. Menge Polystyrol				Dichtpunktfläche		Molekulargewicht, theor. nach Gl.[7] und Spalte 7
							exp. n. Gl. [6]	theor. n. Gl. [7] u. Sp. 2	
			m 10^{-5} g	n 10^{17} Resid.	A_D cm²	A_D/m cm²/μg	A_G Å²/Resid.		
188	XXVI		2,49	1,44	62,5	2,51	4,34		8,2 10^5
187			3,55	2,06	80,1	2,26	3,94		1,13 10^5
186			5,78	3,34	113,2	1,96	3,39		1,72 10^5
185			12,08	7,0	152,5	1,26	2,18		6,47 10^4
		2700						13,5	
189	XXVII		2,75	1,60	56,1	2,04	3,51		1,53 10^5
190			4,37	2,53	76,2	1,74	3,01		2,46 10^5
191			6,24	3,62	69,8	1,12	1,93		9,2 10^5
192			9,71	5,63	76,0	0,78	1,35		2,7 10^6
184	XXV		2,33	1,35	74,6	3,20	5,52		3,95 10^5
183			4,06	2,36	75,8	1,87	3,22		1,99 10^5
182			5,39	3,13	88,6	1,64	2,83		2,94 10^5
181			8,23	4,77	132,6	1,61	2,78		3,1 10^6
		70000						4,57	
193	XXVIII		2,83	1,64	87,0	3,08	5,31		4,43 10^4
194			4,35	2,52	82,3	1,89	3,27		1,92 10^5
195			6,89	4,00	126,7	1,84	3,17		2,34 10^5
165	XXI		1,36	0,79	38,5	2,83	4,89		5,72 10^5
164			2,97	1,72	73,7	2,48	4,28		8,5 10^5
163			4,96	2,88	115,2	2,32	4,01		1,04 10^4
162			8,95	5,19	156,2	1,75	3,01		2,44 10^4
166			14,02	8,13	192,0	1,36	2,36		5,15 10^4
		169400						3,40	
160	XX		2,00	1,16	60,2	3,00	5,16		4,8 10^4
157			3,09	1,79	78,5	2,54	4,38		7,9 10^5
161			5,05	2,50	73,6	1,46	2,94		4,16 10^5
158			6,36	3,69	86,0	1,35	2,34		5,26 10^4
159			9,74	5,34	112,0	1,15	2,10		8,5 10^5
172	XXIII		2,41	1,39	67,6	2,80	4,85		6,65 10^4
175			6,00	3,48	98,6	1,64	2,84		2,94 10^5
174			7,35	4,26	125,0	1,70	2,94		2,64 10^5
173			11,75	6,81	185,5	1,58	2,72		3,28 10^5
		1699000						1,58	
177	XXIV		2,50	1,45	53,2	2,12	3,67		1,36 10^5
178			3,84	2,23	83,5	2,17	3,75		1,72 10^5
179			6,29	3,65	85,0	1,35	2,32		5,26 10^5
180			7,78	4,52	144,2	1,85	3,19		2,04 10^5

außerhalb, und zwar derart, daß in erster Näherung nichts von einer systematischen Variation der Dichtpunktfläche mit dem Molekulargewicht zu erkennen ist. Die errechneten MG-Werte schwanken zudem sehr stark.

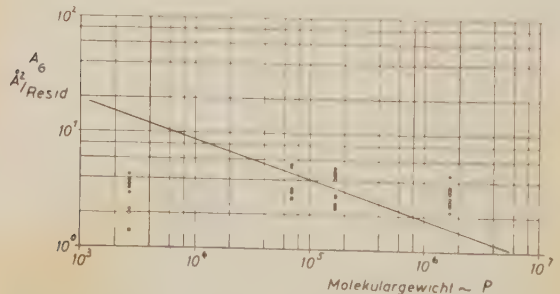


Abb. 12. Lage der experimentellen Dichtpunktflächen (Kreise) im Vergleich zu den theoretischen nach Gl.[7], (Gerade, im logarithmischen Maßstab)

So muß man leider folgern, daß die Übereinstimmung, die Parker und Shereshefsky (4) fanden, zufällig war und daß die Methode der Dichtpunktfläche für eine Molekulargewichtsbestimmung an Polystyrol versagt. Dabei dürfte gerade Polystyrol als eine charakteristische Substanz desjenigen Typus angesehen werden, für den das Modell der Spreitung von kompakten Kugeln, wenn überhaupt, zutreffen könnte.

Abb. 13 gibt die Abhängigkeit der Dichtpunktflächen von gespreiteter Menge und Konzentration der angewandten Lösung wie-

der. Offensichtlich bestehen systematische Abhängigkeiten. Es fällt die Tendenz zum Anstieg nach größeren Werten bei kleinerer gespreiteter Menge auf. Eine Möglichkeit zur Extrapolation der Residuenflächen auf die gespreitete Menge Null ist jedoch nicht klar erkennbar. Hinsichtlich der Konzentration der Lösung zeigt sich eine noch geringere

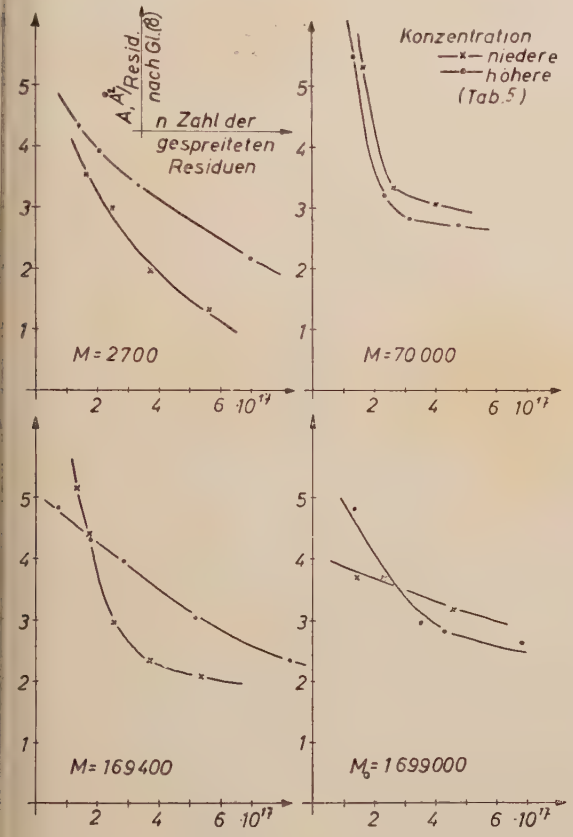


Abb. 13. Dichtpunktflächen A (R) in Abhängigkeit von der gespreiteten Menge Substanz für vier verschiedene Fraktionen Polystyrol

Systematik. Für alle Fraktionen vertauscht sich die Lage der Kurven für die kleinere und höhere Konzentration der gespreiteten Lösung, und bei den höheren Fraktionen kommt es sogar zu Überschneidungen. Man muß bei Betrachtung dieser Kurven berücksichtigen, daß die Genauigkeit trotz der hohen Empfindlichkeit der Apparatur vor allem für geringe aufgespreitete Mengen rasch abnimmt und daß eine vollständige Vermeidung von zusätzlicher Verunreinigung der Oberfläche während der Messung nicht möglich ist.

Systematische Untersuchungen hierzu wurden inzwischen bei den analogen Spreitungsmessungen an Fraktionen des Polymethylmethacrylates als Prototyp einer reversibel spreitbaren Substanz durchgeführt. Sie werden später diskutiert (Veröffentlichung demnächst).

Diskussion

Man wird sich überlegen, welche Gründe wohl für das völlige Versagen des doch so einfachen und klaren Bildes zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus Spreitung bei Substanzen vom Typ des Polystyrols verantwortlich sind. Wenn auch die Untersuchungen mit verschiedenen Lösungskonzentrationen und aufgespreiteten Mengen zeigen, daß Unsicherheiten teilweise hierdurch bedingt sind, so ist die gesamte Abweichung von der Theorie doch wesentlich größer, als sie gemäß diesen Einflüssen sein sollte.

Die Oberflächenfilme des Polystyrols sind als feste Filme zu betrachten. Schubwerte treten in diesen Filmen offensichtlich nicht als Folge thermischer Bewegung auf, vielmehr sind die Schichten als mechanisch fest anzusehen (8). Die Hystereseschleifen sinken bei Entlastung praktisch bis zum Wert Null für die Schubspannung ab. Das bedeutet, daß für Polystyrol beim Zusammenschieben der aufgebrachten Substanz-Menge eine Kraft auf die Barriere dann ausgeübt wird, wenn die Stabilität des zusammengeschobenen Materials hinreichend groß ist. Offenbar wird die Mindeststabilität für einen Schubanstieg nun gerade bei Kompression von mittleren Fraktionen ($M \simeq 2 \cdot 10^5$) für solche Flächenwerte erreicht, die dem theoretischen Bild entsprechen. Bei Fraktionen mit kleinerem Molekulargewicht aber scheinen sich, wie man das auch sonst allgemein kennt, zunächst Sekundäraggregate (12) zu bilden, deren Schubfestigkeit erst bei kleineren Flächen, als es einer hexagonalen flächenhaften Packung von einzelnen Kugelmolekülen entspricht, genügend groß ist, um zu einem Druckanstieg an der Barriere zu führen. Die kleinen Kugelmoleküle pressen sich gegenseitig zu leicht aus einer Lagerung in Einzelschicht in die zu Mehrfachschichten heraus. Bei sehr hohen Molekulargewichten dagegen wird die mechanische Festigkeit zum Auftreten des Schubs schon erreicht, bevor die Kugeln zu einer wirklich dichten hexagonalen Einfachpackung zusammengeschoben sind. Ein solcher Film besitzt an vielen Stellen Bereiche freier Wasserflächen zwischen den großen Molekülen ähnlich wie eine zweidimensionale Schaumstruktur und liefert daher größere Dichtpunktflächen (zeigt kleinere Molekulargewichte an), als sie nach der Theorie zu erwarten sind (Abb. 12).

Die betrachteten mechanischen Grenzflä-

chenschichten besitzen eine gewisse Bruchfestigkeit, die sich durch das Umbiegen der F/A-Kurven anzeigt (Punkte B, Abb. 14). Die Bruchfestigkeit der Polystyrolschicht kann über 70 dyn/cm erreichen, und zwar dann, wenn dem gespreiteten Material zu Beginn des Experimentes genügend Fläche zur Verfügung stand, um sich optimal dünn zu verteilen oder, was dasselbe ist, wenn genügend wenig Substanz zur Spreitung gebracht wurde. Bei zu großen gespreiteten Substanzmengen verhindert das überflüssige Material die saubere Anordnung der Moleküle zu einer Kugelschicht, die man im erweiterten Sinne monomolekular nennen darf. Dabei wird die Bruchfestigkeit infolge von Störstellen herabgesetzt.

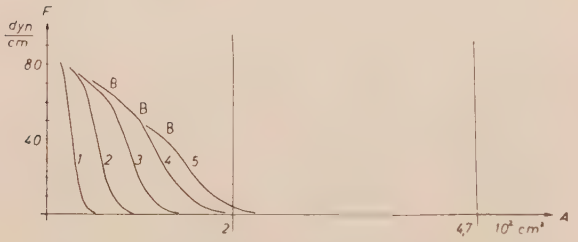


Abb. 14. F/A-Isothermen des Polystyrols bei verschiedenen gespreiteten Mengen

Abb. 14 zeigt übereinander gezeichnete F/A-Isothermen einer Polystyrolfraktion. Die Fläche ist nicht wie sonst auf die Substanzmenge bezogen. Die bei den einzelnen Messungen gespreiteten Substanzmengen nehmen nach rechts hin zu, ungefähr im Verhältnis der Zahlen 1 bis 5. Die F/A-Isothermen werden eingehüllt durch eine Kurve, welche dem dreidimensionalen Zustand der Filme nach Überschreiten der Bruchgrenze entspricht. In dieser Enveloppe spiegelt sich wieder, daß man in Abb. 13 für große gespreitete Substanzmengen ungefähr dieselbe Dichtpunktfläche bei allen Fraktionen findet, nämlich 2–3 Å²/Grundbaustein.

Als Konsequenz ergibt sich aus dem Voranstehenden, daß Oberflächenfilme des Polystyrols bei der gegenwärtigen Spreitungstechnik grob gesehen für alle Molekulargewichte ungefähr dieselben Eigenschaften zeigen müssen.

Schuller (9) hat einen Ansatz versucht, aus der Oberflächenkompressibilität der Filme auf den Polymerisationsgrad zu schließen.

Bei genügend hoher Kompression eines makromolekularen Oberflächenfilmes werden einzelne Molekülteile aus der „monomo ekularen" Schicht herausgepreßt und bilden einen Überfilm. Die Arbeit zur Bildung dieser Überschicht wird um so größer, je mehr Verknüpfungen ein makromolekularer Film enthält, je höher also der Polymerisationsgrad P ist. Damit muß auch die Oberflächenkompressibilität

$$k = -\frac{1}{A}\left(\frac{\partial A}{\partial F}\right)_T \qquad [16]$$

abnehmen, d. h. die F/A-Isothermen werden mit zunehmendem P steiler (Abb. 15).

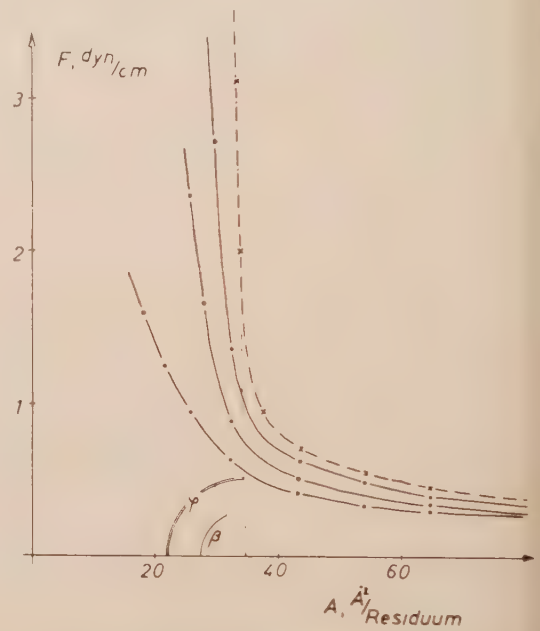


Abb. 15. Änderung der Steilheit von F/A-Isothermen mit dem Polymerisationsgrad P (Schuller)

Schuller versucht daher folgenden Ansatz:

$$\varphi = \alpha \frac{\nu}{\nu_0} + \beta, \quad \left(\varphi = \frac{\pi}{2} = \alpha + \beta \text{ für } \frac{\nu}{\nu_0} = 1\right) \qquad [17]$$

φ = arctg $\Delta F/\Delta A$ im linearen Teil der Kurve

β = arctg $\frac{\Delta F}{\Delta A}$ für den entsprechenden monomeren Film

ν = Anzahl der zwischen Monomeren bestehenden Bindungen

ν_0 = Anzahl der möglichen Bindungen.

Da $P = \frac{\nu_0}{\nu_0 - \nu}$, wird aus [17] $\varphi = \pi/2 - \frac{\alpha}{P}$ oder

$$P = \frac{\alpha}{\pi/2 - \varphi}. \qquad [18]$$

Die Anwendung der Formel [18] bleibt auf relativ kleine Polymerisationsgrade von der Größenordnung $P = 100$ beschränkt, da wegen $\nu/\nu_0 \to 1$ die F/A-Kurven für große ν praktisch zusammenfallen müssen. Für diesen niedrigen P-Bereich ist die Beziehung [18] von Schuller auch experimentell am Beispiel des Polyvinylisobutyläthers bestätigt worden.

Auch diese Schullersche Methode versagt für das Polystyrol, selbst für die niedrigste Fraktion. Man findet in den F/A-Diagrammen innerhalb sehr kleiner Grenzen für alle Fraktionen denselben Wert.

Man könnte nun daran denken, die in den allgemeinen Betrachtungen angeführte Auswertung nach der Volmerschen Zustands-

gleichung [4] auf die Polystyrolmessungen anzuwenden. Parker und Shereshefsky geben für die schon mehrfach zitierte Messung am Polystyrol vom Molekulargewicht 206000 auch eine solche Extrapolation an, die auf praktisch den richtigen Molekulargewichtswert aus dem Ordinatenabschnitt führt. Eine Auswertung unserer Messungen für die niedrigste Fraktion gibt den in Abb. 16 gezeigten Verlauf. Es fällt auf, daß die Kurve, ohne

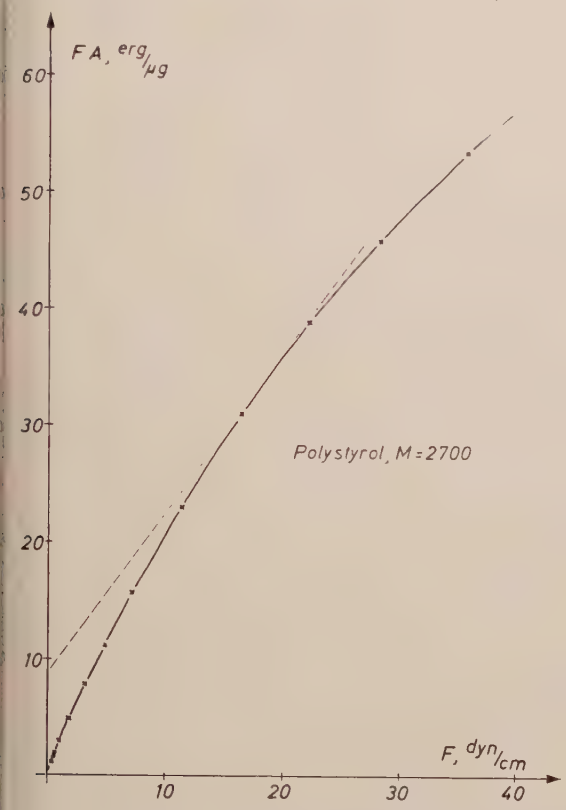


Abb. 16. Beispiel einer FA/F-Auftragung für Polystyrol. – Die eingezeichnete Tangente würde das hier vorliegende Molekulargewicht richtig wieder geben

offensichtlich einen Ordinatenabschnitt zu bilden, stetig in den Koordinatenursprung einmündet. Man liest daraus ab, daß bei Annäherung der Moleküle aneinander – unter den gegebenen Versuchsbedingungen – nur Anziehungskräfte auftreten, sonst müßte wie bei den unteren Kurven in Abb. 1b ein Minimum durchlaufen werden. Man beachte die qualitative Übereinstimmung der untersten Kurve in Abb. 1b mit Abb. 16; dort tritt jedoch in der Nähe des Koordinatenursprungs noch die Abweichung auf, die für die Konkurrenz entgegengesetzt gerichteter Molekularkräfte charakteristisch ist und hier beim Polystyrol offensichtlich fehlt.

Die Kurve zeigt, daß die Vernachlässigung der Schubkorrektur eine unerlaubte Näherung ist. Die auf der Wasserfläche schwimmenden Polystyrolmoleküle üben aufeinander Anziehungskräfte aus, möglicherweise von gleicher Art, wie sie für das Zusammenclustern von auf Wasser schwimmenden mikroskopischen Teilchen oder Öllinsen auf Grund der Verzerrung der Oberflächen und der damit zusammenhängenden Oberflächenspannungskräfte zu erklären sind (10), falls Temperaturbewegung entfällt. Es fehlt also der expandierte, gasförmige Bereich, der Voraussetzung zur Anwendung der Volmerschen Gleichung ist, und die Kurven müssen wirklich in den Koordinatenursprung einmünden, ohne einen Achsenabschnitt zu liefern, aus dem man das Molekulargewicht nach [5] bestimmen kann.

Man kann sich noch weiter überlegen, in welcher Weise die Größe des Koordinatenabschnitts, falls sich wirklich eine Extrapolationstangente hätte ziehen lassen, mit dem Molekulargewicht zusammenhängt. Hierbei findet man, daß sich die Werte der hohen Molekulargewichte in reziproker Skala am Nullpunkt der FA- gegen F-Auftragung zusammendrängen. Das Meßverfahren wird also, auch wenn es anwendbar ist, mit steigendem Molekulargewicht zunehmend ungenauer.

Parker und Shereshefsky haben nun ihre Extrapolationstangente offenbar zufällig an die passende Stelle der Kurve gelegt, die das erwartete Molekulargewicht zurücklieferte. Sie bemerken dazu: „The unstable low pressure regions of the plot were not used in the extrapolation to zero pressure."

Aus allen diesen Betrachtungen folgt, daß unseres Erachtens nach keiner der verschiedenen Methoden sichere Schlüsse auf Molekulargewichte von Polystyrol und ähnlichen Substanztypen aus Spreitungsmessungen gezogen werden können.

Zur Beschaffenheit der Polystyrolfilme

Voraussetzung für alle vorangehenden Betrachtungen war die, daß bei der Spreitung die Polystyrolmoleküle einzeln auf der Wasserfläche zu liegen kommen und sich hierbei zu Kügelchen zusammenrollen. Die Berechtigung zu dieser Annahme wird gestützt durch Versuche von Nasini und Mitarbeitern, die an Polymethylmethacrylat gezeigt haben, daß man auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen die einzelnen Kügelchen erkennt und aus ihrem Durchmesser bzw. der Streuung der Durchmesser Abschätzungen über das mittlere Molekulargewicht und sogar eventuell

die Molekulargewichtsverteilung gewinnen kann (11).

Insbesondere im Hinblick auf die Abhängigkeit von Lösungskonzentration und gespreiteter Lösungsmenge schien es interessant, den Spreitungsvorgang mit Hilfe elektronenmikroskopischer Untersuchungen nachzuprüfen.

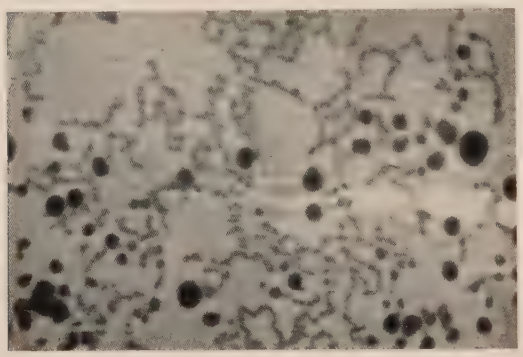


Abb. 17. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Polystyrol-Grenzflächenschicht

Abb. 17 gibt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Stückes auf die Blende übertragenen Polystyrolfilms wieder, der in gleicher Weise wie bei den Schubmessungen durch Spreitung aus benzolischer Lösung auf Wasser gewonnen worden war[3]).

Sämtliche Aufnahmen lassen neben den feinen in Ketten aufgereihten Punkten gröbere Flecke erkennen. Die Ausmessungen der feinen Punkte ergab, daß sie recht genau den Moleküldurchmessern gemäß der Dichtpunktmethode entsprechen. Sie stellen offensichtlich einzelne, kugelförmige Moleküle dar, wie sie die Theorie voraussetzt. Interessant ist hierbei die Aufreihung zu Perlschnuranordnung, die charakteristisch für Suspensionen von Teilchen auch im zweidimensionalen Fall zu sein scheint (12).

Außerdem aber treten noch Cluster, Flecke auf, von denen man vermuten muß, daß sie aus verklebten und nicht isoliert verteilten Molekülkonglomeraten herrühren. Sie sind offenbar Anlaß für das Versagen der Molekulargewichtsbestimmung aus Spreitungsuntersuchungen, besonders bei den höheren Molekulargewichten.

Voraussetzung für das Spreiten in Einzelmoleküle ist zunächst eine genügende Verdünnung der aufgebrachten Lösung (15). Die aufgebrachten Tropfen entsenden aus dem Randbezirk der schwimmenden Linse einen Benzolfilm, in den hinein Polystyrolmoleküle mitgerissen werden [s. hierzu auch Versuche an Campfer (5) (13)]. Beim Wegdampfen des Benzols rollt sich dann das einzelne Polystyrolmolekül zur Kugel auf. Offensichtlich aber wird von den Lösungslinsen mehr Benzol in den Film gegeben, als Polystyrolmoleküle mitgerissen werden. Die einzelne Linse selbst reichert sich demgemäß mit Polystyrol an, und die Polystyrolmoleküle in ihm verschlaufen miteinander, so daß das Mitreißen von Makromolekülen immer stärker erschwert wird. Auf diese Weise bleiben bei endgültiger Eintrocknung kompaktere, jeweils zahlreiche Makromoleküle enthaltende Cluster übrig.

Wenn auch für die Präparation der elektronenmikroskopischen Untersuchungsobjekte die Spreitung unter wesentlich ungünstigen Verhältnissen vorgenommen werden mußte und daher die Clusterbildung bei den Messungen als weit geringer anzunehmen ist, so erscheint es kaum möglich, hier durch Veränderung des Spreitungsverfahrens eine wirksame Abhilfe zu ihrer restlosen Vermeidung zu schaffen. Man müßte allenfalls auf extrem großen Flächen unter Aufsprühen kleinster Tropfen die Spreitung vornehmen können. Ein solches Verfahren gestattet jedoch weder eine brauchbare quantitative Erfassung des Gespreiteten hinsichtlich seiner Menge, noch ist es wegen der Vermeidung von Fremdverunreinigung durchführbar.

Auch Versuche an Mischfilmen mit Ölsäure zur besseren Auftrennung in Einzelmoleküle führten nicht zum Ziel. Diese Versuche werden an anderer Stelle ausführlicher beschrieben.

Zusammenfassung

In der Literatur finden sich Mitteilungen über Molekulargewichtsbestimmungen aus Spreitungsmessungen an Oberflächenfilmen hochpolymerer Substanzen mit mehr oder weniger guten Ergebnissen.

Die vorliegende Arbeit versucht, für eine hochpolymere Substanz, das Polystyrol, die angewendeten Auswertungsmethoden durch Messungen mit vier definierten Fraktionen über weiten Bereich nachzuprüfen.

Polystyrol gehört zum hydrophoben, schlecht spreitenden Typ. Daher versagt die zuweilen mit Erfolg angewendete Methode der Volmerschen Zustandsgleichung. Aber auch die Dichtpunktmethode, die voraussetzt, daß die einzelnen Polystyrolmoleküle in Gestalt von kleinen Kugeln auf dem Substrat liegen, gibt keine eindeutigen Aussagen. Nur in einem mittleren Bereich stimmen die Werte mit den auf andere Weise gewonnenen überein. Für kleine Werte des Molekulargewichts ergeben sich aus der Spreitung zu große und für große Werte zu kleine Zahlen.

[3]) Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. Vogell am Elektronenmikroskop im Hygienischen Institut, Marburg/Lahn.

Das Versagen der Dichtpunktmethode dürfte hierbei teilweise daran liegen, daß es bei dem Spreitungsvorgang prinzipiell schwierig ist, sämtliche Moleküle als anfänglich isolierte Kügelchen aufzubringen.

Der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Schrifttum

1. Volmer, M., Z. phys. Chem. **115**, 253 (1925).
2. Bull, H. B., Advances in Prot. Chem. **3** (1946).
2a. Guastalla, J. C. R., Acad. Sci. Paris, **208**, 1078 (1939).
3. Jaffé, J., J. d. Chim. Physique **5**, 243 (1954).
4. Parker, J. und J. L. Shereshefsky, Vortrag 28. Nat. Coll. Symposium (New York 1954).
5. Huff, K., Diplomarbeit, Marburg (1954).
6. Heller, S., A. M. Fretzdorff und G. Weitzel, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **288**, 31 (1951).
7. Mark, Mechanical Engineering Handbook, S. 426 (New York 1951).
8. Krum, F., Kolloid-Z. **153**, 47 (1957).
9. Schuller, H., Diss. TH (München 1954).
10. Bragg, W., Was ist Materie, S. 90ff. (Leipzig 1931).
11. Nasini, A. G., Vortrag Makromol. Symposium (Turin 1954).
12. Schoon, Th. G. F., Kolloid-Z. **146**, 75 (1956).
13. Müller, F. H. und F. Krum, Kolloid-Z. **140**, 157 (1955).
14. Siehe de Boer, J. H., Adsorption (Oxford 1953).
15. Käufer, H., Diss. PH (München 1952).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Über die Peptisation von Mischgelen

II. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Mischgele von $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$

Von A. Buzágh und Eva Buzágh

Mit 16 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 12. Juni 1956)

1. Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit (1) haben wir an aus $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ bestehenden Mischgelen gezeigt, daß sich bei der Peptisation die Gelbestandteile gegenseitig beeinflussen, und zwar ihre Peptisierbarkeit gegenseitig erhöhen. Diese gegenseitige Beeinflussung ist bei solchen Mischgelen sehr bedeutsam, die durch Fällung aus einer gemeinsamen Lösung der entsprechenden Metallsalze (z. B. $FeCl_3 + AlCl_3$) dargestellt werden. Bei den Mischgelen, die durch einfaches Zusammenmischen der zwei Hydroxyde dargestellt werden, läßt sich dieser Effekt nicht beobachten.

Obwohl wir auf die nähere Erklärung dieses Befundes in unserer zitierten Arbeit wegen des Mangels entsprechenden Versuchsmaterials nicht eingegangen sind, haben wir doch darauf hingewiesen, daß bei diesem Effekt – unserer Meinung nach – die durch die Darstellungsweise bestimmte Gelstruktur eine maßgebende Rolle spielt und daß in den Gelen, die durch Fällung aus einer gemeinsamen Lösung dargestellt werden, zwischen den zwei Hydroxyden eine innige, eventuell chemische Wechselwirkung besteht.

Um über den Einfluß der Gelstruktur auf die Peptisierbarkeit der Mischgele wenigstens orientierende Angaben zu erhalten, lag es an der Hand, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Mischgele den elektronenmikroskopischen Untersuchungen zu unterwerfen, bzw. die verschiedenen Gelpräparate auf Grund der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu vergleichen. Über elektronenmikroskopische Untersuchungen von aus $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ bestehenden Mischgelen wurde unseres Wissens bisher keine Arbeit veröffentlicht. Andererseits sind in der Literatur in ziemlich reichlicher Anzahl solche Angaben zu finden, die bezüglich der von uns aufgeworfenen Frage für wertvolle Anhaltspunkte anzusehen sind. Solche sind vor allem die Angaben über die Strukturen und Strukturänderungen der unter verschiedenen Verhältnissen dargestellten frischen und gealterten Oxydhydratgele. Die diesbezüglichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen beweisen unmittelbar und übereinstimmend miteinander und mit älteren Beobachtungen anderer Art, daß die Oxydhydratgele, wie u. a. auch die $Fe(OH)_3$- und $Al(OH)_3$-Gele, stark alternde Systeme darstellen, indem sie mit der Zeit eine auffallende, leicht konstatierbare und charakteristische Strukturänderung zeigen. Freilich wurden zu solchen Untersuchungen auch die anderen üblichen Methoden, wie die Röntgenspektrographie und die Methode der Elektronendiffraktion, häufig herangezogen.

Es seien in dieser Beziehung vor allem die wertvollen Feststellungen von Weiser und Milligan (2) über die Strukturänderung von $Fe(OH)_3$- und $Al(OH)_3$-Gelen erwähnt. Es ließ sich nämlich nach den Angaben dieser Autoren feststellen, daß die Gele dieser Oxydhydrate unmittelbar nach ihrer Ausfällung aus den Lösungen ihrer Salze röntgenographisch einen „strukturlosen", amorphen Charakter zeigen, der sich aber im Laufe der Zeit wesentlich verändert. Die Strukturänderung wurde von den genannten Autoren mit der Methode der Elektronendiffraktion verfolgt, wobei sich ergab, daß die

Gele, die sich röntgenographisch als amorphe Gebilde erweisen, bei der Methode der Elektronendiffraktion sehr oft scharfe Interferenzlinien ergeben und somit als Haufwerke von sehr kleinen Kristallen anzusehen sind.

Daß die $Al(OH)_3$-Gele unmittelbar nach ihrer Herstellung durch Fällung mit Alkalihydroxyden aus winzigen Teilchen bestehen und sogar bei 800000facher Vergrößerung eine amorphe Struktur zeigen, wurde auch noch von anderen Autoren, u. a. von Weitbrecht und Fricke (3), bestätigt. Jedenfalls ist in der Arbeit von Weitbrecht und Fricke die Beschreibung eines gewissermaßen anderen Bildes zu lesen. Diese Autoren haben nämlich feststellen können, daß das aus $Al(NO_3)_3$-Lösung bei der Siedetemperatur mit NH_4OH gefällte $Al(OH)_3$ in ausgewaschenem und getrocknetem Zustand bei der üblichen elektronenmikroskopischen Untersuchung als ein schwammiges Konglomerat von amorphen Körnchen erscheint, in der Wahrheit aber – wie dies die elektronenmikroskopischen Stereoaufnahmen beweisen – ein Haufwerk von sehr feinen, 10–40 Å dicken und verfilzten Fädchen darstellt. Die Fädchen lassen sich auf normalen Aufnahmen nicht beobachten, es ist nur eine körnige Struktur zu sehen, was aber nur als eine optische Täuschung auf die besonderen optischen Verhältnisse an den Kreuzungsstellen der Fädchen zurückzuführen ist. Diese Beobachtung hat Sawamura (4) insofern bestätigt, daß er in frisch gefällten $Al(OH)_3$-Gelen nach 2 Stunden nach ihrer Herstellung 100–200 Å dicke Fädchen und nach 24 Stunden 200 bis 500 Å dicke Kriställchen beobachten konnte. Zur systematischen Untersuchung der Strukturänderung beim Altern von Aluminiumhydroxyden wurde die elektronenmikroskopische Methode – bei gleichzeitiger Verwendung röntgenographischer Methode – zuerst von Feitknecht (5) und seinen Mitarbeitern angewandt. Die Feitknechtschen Untersuchungen schließen sich eng den Untersuchungen an, die von V. Kohlschütter und seinen Mitarbeitern mit anderen Methoden vor längerer Zeit ausgeführt worden sind und die zu grundlegenden Feststellungen über die Strukturänderung und über die Entwicklung der mikroskopischen Morphologie der Aluminiumhydroxyd-Niederschläge geführt haben. Die Untersuchungen von Feitknecht ergänzen diejenigen von Kohlschütter insofern, als sie über die submikroskopische Morphologie der Produkte, die bei Alterung von amorphen Aluminiumhydroxyden entstehen, weitgehende Auskünfte geliefert haben. Bekanntlich geht das amorphe Aluminiumhydroxyd beim Altern je nach der Darstellungsweise und den äußeren Bedingungen in Böhmit, dann in kristallines Bayerit und schließlich in Hydrargillit über. Feitknecht hat sehr lang gealterte Aluminiumhydroxydpräparate – Gele und Sole – untersucht, die durch anodische Auflösung von Aluminium in Natriumchloridlösung erhalten und in verschiedener Weise vorbehandelt wurden. Nach $4^1/_2$ jähriger Alterung fand er, daß sich das ursprünglich amorphe Gel unter der schwach alkalischen Mutterlauge, wie auch unter verdünnter Salzsäure in gut durchkristallisiertes Bayerit umgewandelt hat. Dagegen wandelten sich die Solteilchen in neutralem und in schwach saurem Medium in Hydrargillit um. Beide Zustandsformen zeigten recht mannigfaltige, aber doch charakteristische submikroskopische Morphologie. Das im schwach alkalischen Medium entstandene Bayerit zeigte vorwiegend keilförmige, meistens gestumpfte Teilchen verschiedener Größe, die ähnlich, nur wesentlich kleiner sind, als die von Kohlschütter beschriebenen Somatoide. Nebst dem sind auch rhombische Plättchen, Stäbchen und sechseckige Kriställchen zu beobachten gewesen. Neben dem in schwach saurem Medium gebildeten Bayerit erschienen auch kegelförmige Somatoide. Der Hydrargillit zeigte bei allen Präparaten mehr oder weniger regelmäßige sechseckige Plättchen; jedenfalls wurden nebst dem in den durch Peptisation mit Wasser erhaltenen Solen auch sehr dünne, unregelmäßige Plättchen und auch faserige Aggregate beobachtet. Es ist ferner bezüglich unserer Probleme für einen wesentlichen Befund anzusehen, daß das durch Peptisation mit Salzsäure hergestellte Sol die feinsten Teilchen enthält, zwischen denen größere, sechskantige Plättchen nur zerstreut zu beobachten sind.

Die Feststellungen von Feitknecht wurden durch die späteren, gleichfalls elektronenmikroskopischen Untersuchungen von P. Souza Santos, A. Vallejo Freire und H. L. Souza Santos (6) weitgehend bestätigt und insofern ergänzt, als auch über die Böhmitbildung und über die morphologischen Eigenschaften der Böhmit-Teilchen wertvolle Angaben erteilt wurden. Die genannten Autoren haben die morphologischen Eigenschaften von Aluminiumhydroxyd- und Aluminiumoxydmonohydratgelen untersucht und die morphologischen Änderungen verfolgt, die beim Altern der aus Ammoniumalaun mit einem kleinen Überschuß von NH_4OH hergestellten Aluminiumhydroxydgelen eintreten. Sie fanden, daß sich die ursprünglichen kugelsymmetrischen Gelteilchen allmählich zu kristallisierten Fädchen, dann zu kleinen konischen und prismatischen Somatoiden verwandeln. Sowohl die Fädchen, wie die Somatoide zeigen zunächst die Struktur des Böhmits. Im Laufe der Zeit verwandeln sich die Somatoide, ohne ihre äußere Form zu verlieren, zu Bayeritkristallen. Die Geschwindigkeit dieser Form- und Strukturumwandlung ist stark von dem p_H-Wert der Gelflüssigkeit abhängig, und zwar nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit mit zunehmendem p_H-Wert steil zu. Z. B. beim $p_H = 10{,}2$ ist die Bayeritstruktur bereits nach 7 Tagen deutlich zu erkennen.

Verhältnismäßig in wesentlich kleinerer Anzahl sind über die $Fe(OH)_3$-Gele elektronenmikroskopische Untersuchungen in der Literatur zu finden. Beachtenswert ist jedenfalls der Befund von Ljubina und Jermolenko (7), daß nämlich die Eisenhydroxydgele, die aus Ferrisulfatlösung durch Fällung mit NaOH hergestellt wurden, bereits 30 Minuten nach ihrer Herstellung kristallinische Struktur zeigten und nach 2 Monaten recht gut ausgebildete Kristalle enthielten.

Von besonderem Interesse sind für uns gleichfalls die elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen von Feitknecht (8), die sich auf die Strukturänderungen von amorphem Aluminiumhydroxyd durch nachträglich gefälltes Hydroxyd eines zweiwertigen Metalles, z. B. Zinkhydroxyd, beziehen. Das Wesentlichste ist für uns die Feststellung der Bildung von Doppelverbindungen (Doppelsalz und Doppelhydroxyd) mit Doppelschichtstruktur und charakteristischer Morphologie bei der Fällung der Hydroxyde aus einer Mischlösung von Aluminium-Zink- oder Cadmiumsalz. Wird eine Aluminium-Zinkchloridlösung mit so viel Lauge versetzt, daß auch ein Teil der Zinkionen ausgefällt wird, so entsteht ein aus Zinkaluminiumhydroxychlorid bestehender Niederschlag, der in frischem Zustand aus sehr dünnen Schichtstücken und ausgedehnten Filmen besteht. Beim Altern verwandelt sich das erste Fällungsprodukt mit ungeordneter Doppelschichtstruktur in das Endprodukt mit Doppelschichtenstruktur mit ungeordneter Zwischenschicht, und zugleich bilden sich regelmäßig hexagonale Kriställchen. Diese eigenartige Strukturbildung wird von Feitknecht damit erklärt, daß das Zinkhydroxyd in statu nascendi von Aluminiumhydroxyd adsorbiert und zu kristallinen Schichten geordnet wird. Es ist also dabei als ein wesentliches Moment anzusehen, daß die

gegenseitige Wechselwirkung der zwei Hydroxyde bereits bei der Niederschlagsbildung einen geordneten Zustand hervorruft.

Eine weitere, auf diesem Gebiete bemerkenswerte Arbeit ist von A. Krause (9) erschienen. Krause konnte röntgenographisch feststellen, daß die Hydroxyde der zweiwertigen Metalle, wie u. a. $Co(OH)_2$ und $Ni(OH)_2$, die aus den Lösungen der Chloride für sich einzeln kristallinisch ausfallen, in Anwesenheit von $FeCl_3$ amorphe Niederschläge ergeben. Diese Beobachtung steht jedenfalls gewissermaßen in Widerspruch zu den Feststellungen von Feitknecht. Die Erscheinung ist nach Krause der Schutzwirkung des Ferrihydroxydes zuzuschreiben.

Unsere elektronenmikroskopischen Untersuchungen beziehen sich vor allem auf dieselben Gelpräparate, mit denen die Peptisationsversuche ausgeführt worden sind. Diese Präparate waren in der Zeit der elektronenmikroskopischen Untersuchung etwa 2 Jahre alt. Es wurden außerdem auch frisch hergestellte und während verschiedener Zeit gealterte Präparate untersucht.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden in dem Elektronenmikroskopischen Laboratorium des Institutes für Meßtechnik und Instrumentwesen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften von Frl. Dr. Klara Árkosy mit einem von der Firma Trüb, Täuber & Co gelieferten Instrument unter den Betriebsbedingungen von 40 kV und 0,4–0,5 mA hergestellt. Die Herstellung der Präparate zu elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgte mit der Tropfenmethode, durch Aufbringen der wässerigen Suspensionen auf Kolloidmembranen. Die Präparate wurden unter einem Winkel von etwa 10° mit Gold beschattet*).

Versuchsergebnisse

a) Wie gesagt, haben wir zunächst die gealterten Gelpräparate untersucht, mit denen vor etwa 2 Jahren die Peptisationsuntersuchungen ausgeführt worden sind. Diese wurden aus $FeCl_3$- und $AlCl_3$-Lösungen von 0,3 Mol/l Konzentration, bzw. aus ihren Mischungen von gleicher Gesamtkonzentration durch Fällung mit geringem Überschuß von 15%iger NH_4OH-Lösung bei 80° unter starkem Rühren dargestellt. Die Niederschläge wurden auf Nutschfilter mit heißem Wasser chloridfrei ausgewaschen und im Wasser suspendiert, bzw. unter Wasser aufbewahrt. Über die prozentuale Zusammensetzung der trockenen Substanz dieser Gele erteilen die Zahlenwerte in der Kolumne 2 der Tab. 1 eine nähere Auskunft. In der Tab. sind zugleich auch

Tabelle 1

Gel. Nr.	Zusammensetzung der Gele in Proz.		Zusammensetzung der peptisierten Anteile in Proz.		Peptisationsgrad		
	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	l	l_{Fe}	l_{Al}
1.	100	0	100	0	99	99	—
2.	82,6	17,4	90,1	9,9	87	98	37
3.	65,5	34,5	82,0	18,0	80	100	43
4.	44,0	56,0	74,6	25,4	55	91	25
5.	23,7	76,3	59,0	41,0	50	97	35
6.	0	100	0	100	35	—	35

*) Für die Mithilfe sprechen wir Frl. Dr. K. Árkosy auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

einige charakteristische Meßergebnisse der Peptisationsversuche dargestellt, wie sie bei der Peptisation dieser Gele mit Salzsäure von 0,5 Mol/l Konzentration und bei beinahe konstanten relativen Gelmengen erhalten wurden. Die Bezeichnungen haben folgende Bedeutung: l ist der gesamte Peptisationsgrad, d. h. die gesamte peptisierte Menge in Prozentsatz der eingesetzten Gelmenge; l_{Fe} und l_{Al} ist der Peptisationsgrad in Proz. für Fe_2O_3 bzw. Al_2O_3.

Es seien zum anschaulichen Vergleich der Peptisierbarkeit der sechs verschiedenen Gele die l-Werte in Abhängigkeit von der Gelzusammensetzung graphisch in der Abb. 1 dargestellt.

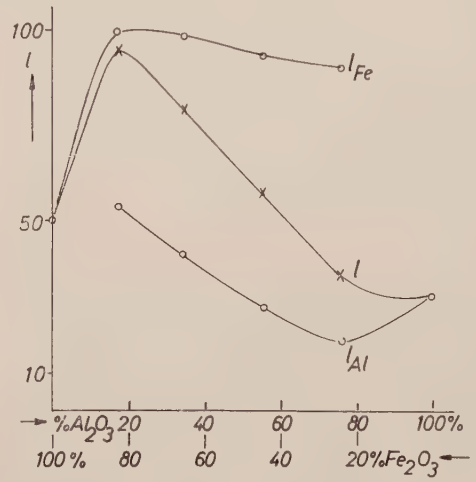


Abb. 1. Die Abhängigkeit des maximalen Peptisationsgrades von der Gelzusammensetzung. Peptisatorkonzentration: 0,5 Mol/l HCl

Wie zu ersehen ist, ist der Fe_2O_3-Gehalt des peptisierten Anteils stets größer als der des Ausgangsgels. Der gegenseitige Einfluß der zwei Gelbestandteile auf ihre Peptisierbarkeit kommt insbesondere in dem Verlauf der l_{Fe}- und l_{Al}-Kurven zum Ausdruck.

Es seien zunächst in den Abbildungen 2 und 3 die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der reinen Gele (Gel Nr. 1 und 6) gezeigt.

Wie zu ersehen ist, besteht das $Fe(OH)_3$-Gel aus sehr kleinen, runden Teilchen; irgendwelche Ordnung läßt sich bei diesem Gel nicht feststellen. Dagegen enthält das $Al(OH)_3$-Gel neben verhältnismäßig geringem hochdispersen Anteil charakteristische Somatoide von recht großen submikroskopischen Dimensionen. Zwischen den Somatoiden sind sowohl die für das Böhmit, wie für das Bayerit charakteristischen prismatischen und kegelförmigen Teilchen mit abgestumpfter Spitze zu finden.

Zerstreut sind auch die für Hydrargillit charakteristischen hexagonalen Plättchen zu erkennen.

Mit dem auffallend großen Unterschied in der Struktur zwischen den zwei Gelen läßt sich die experimentelle Tatsache leicht vereinbaren, daß die Peptisierbarkeit von $Fe(OH)_3$-Gelen unter sonst gleichen Bedingungen bedeutend größer ist als die von

Abb. 2. $Fe(OH)_3$-Gel; zwei Jahre alt. 10,800 ×

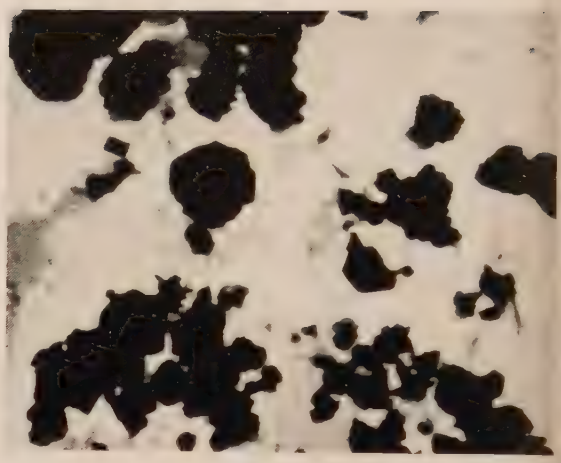


Abb. 3. $Al(OH)_3$-Gel; zwei Jahre alt. 9,800 ×

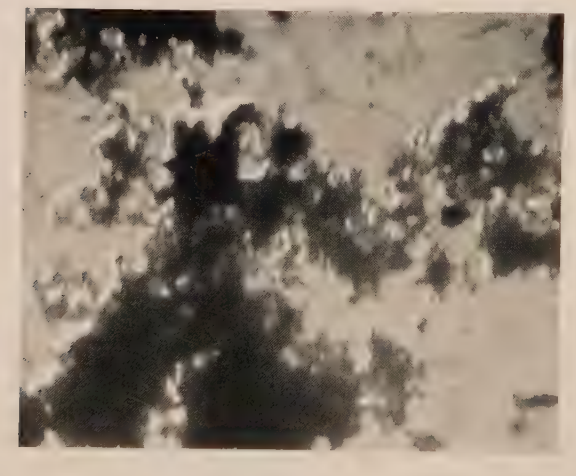


Abb. 4. Mischgel; zwei Jahre alt. Fe_2O_3: 82,6%, Al_2O_3: 17,4%. 9,800 ×

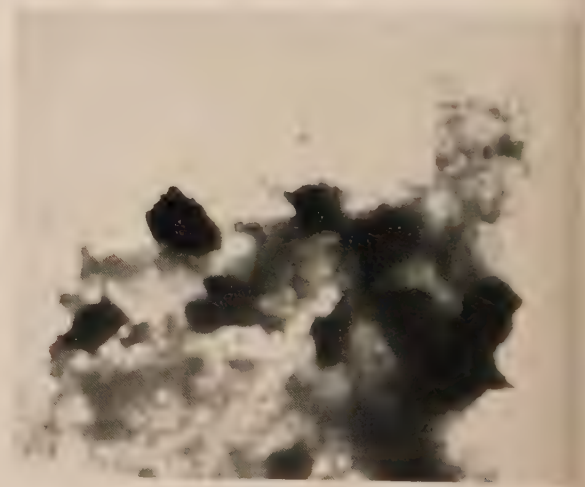


Abb. 5. Mischgel; zwei Jahre alt. Fe_2O_3: 65,5%, Al_2O_3: 34,5%. 9,800 ×

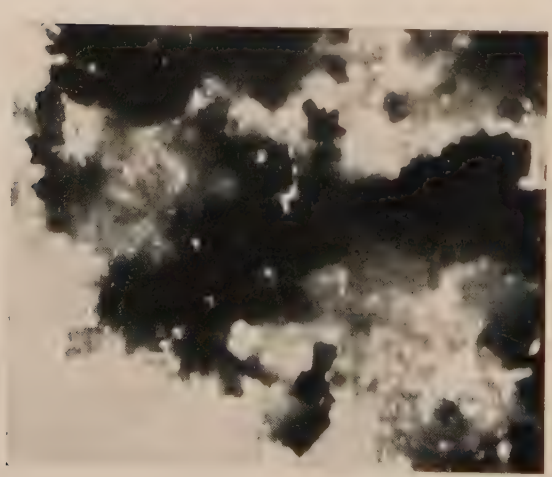


Abb. 6. Mischgel; zwei Jahre alt. Fe_2O_3: 44,0%. Al_2O_3: 56,0%. 11,000 ×

Abb. 7. Mischgel; zwei Jahre alt. Fe_2O_3: 23,7%. Al_2O_3: 76,3%. 6,000 ×

$Al(OH)_3$-Gelen. Es liegt nämlich an der Hand, anzunehmen, daß, während aus dem $Al(OH)_3$-Gel nur der geringe amorphe Anteil und die kleineren Somatoide peptisiert werden, die aus kleineren Teilchen bestehenden $Fe(OH)_3$-Gele vollkommen desaggregiert werden können.

Zwischen den zwei extremen Fällen der reinen Hydroxydgele befinden sich die Mischgele verschiedener Zusammensetzung.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Gele – also die Gele Nr. 2, 3, 4, und 5 – zeigen die Abbildungen 4–7.

Es ist an den Abb. sehr deutlich zu sehen, daß bei den Mischgelen die beiden Grundstrukturen – jedenfalls in verschiedenem Maße – vertreten sind. Bei dem Gel Nr. 2 dominiert noch die $Fe(OH)_3$-Struktur, hier sind $Al(OH)_3$-Somatoide kaum zu finden; das ganze Gel scheint amorph zu sein. Bei diesem Gel findet man – wie dies die Abb. 1 zeigt – ein deutliches Maximum der Peptisierbarkeit für beide Komponenten des Gels. Die elektronenmikroskopische Aufnahme spricht weitgehend dafür, daß bei diesem Gel die Gelteilchen aus einem inneren, sehr stabilen Gemenge bestehen, aus dem sich die Komponenten auch nach längerer Alterung nicht absondern. Die Komponenten entfalten etwa eine gegenseitige Schutzwirkung miteinander. Mit zunehmendem $Al(OH)_3$-Gehalt treten die Somatoide mit zunehmender Anzahl und immer deutlicher auf, ohne daß der feinkörnige, leicht peptisierbare Anteil verschwindet. Beim Gel Nr. 5 mit 76,3 Proz. $Al(OH)_3$ sind die Somatoide in ihrer vollen Ausbildung zu sehen. Dementsprechend nimmt die absolute Peptisierbarkeit, also der l-Wert, mit zunehmendem $Al(OH)_3$-Gehalt ab. Sie ist aber bei den Mischgelen, solange bis der amorphe körnige Anteil neben den Somatoiden dominiert, doch größer als bei dem reinen $Al(OH)_3$-Gel. Unsere Annahme bezüglich der Wechselwirkung der zwei Gelkomponenten wird somit auch hierdurch unterstützt.

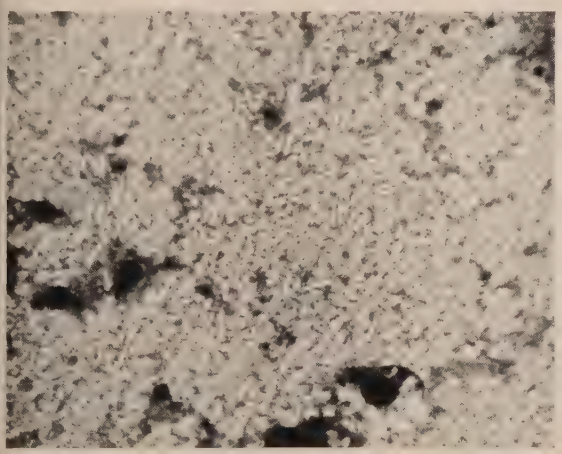


Abb. 8. Peptisat aus dem Mischgel Nr. 2. Peptisatorkonzentration: 0,05 Mol/l HCl 7,300 ×

b) Nunmehr wurden die aus den Mischgelen durch Peptisation mit Salzsäure von 0,05 Mol/l Konzentration erhaltenen peptisierten Anteile elektronenmikroskopisch untersucht.

Die Abb. 8–10 zeigen die Aufnahmen für die Gele Nr. 2, 4 und 5.

Es ist zu ersehen, daß sich der Charakter der Morphologie durch Peptisation nicht geändert hat. Bei dem Präparat Nr. 2 dominiert ebenso der amorphe körnige Anteil wie in dem entsprechenden ursprünglichen Gel. In den Präparaten Nr. 4 und 5 treten in immer größerer Anzahl die Somatoide bzw. Somatoidaggregate hervor, wie dies auch bei den Gelen, aus denen diese Präparate hergestellt wurden, der Fall ist. Die Aufnahmen zeigen also deutlich, daß bei der Peptisation kein Zerfall der primären Teilchen, sondern nur eine Desaggregation des Gels vor sich geht.

c) Bei den Mischgelen haben wir auch die Alterung verfolgt.

Die zu diesen Untersuchungen angewandten Gele wurden genau in derselben Weise dargestellt wie die vor etwa zwei Jahren dargestellten und zur Peptisation angewandten Präparate. Im folgenden zeigen wir einige Aufnahmen der Gele Nr. 4 und 5 in verschiedenen Phasen der Alterung.

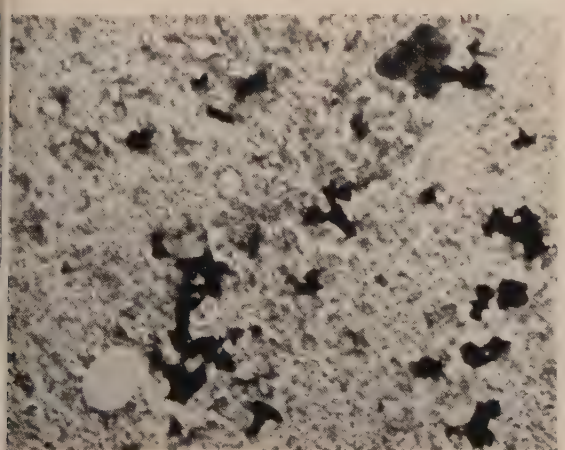


Abb. 9. Peptisat aus dem Mischgel Nr. 4. Peptisatorkonzentration: 0,05 Mol/l HCl 8,800 ×

Abb. 10. Peptisat aus dem Mischgel Nr. 5. Peptisatorkonzentration: 0,05 Mol/l HCl 9,000 ×

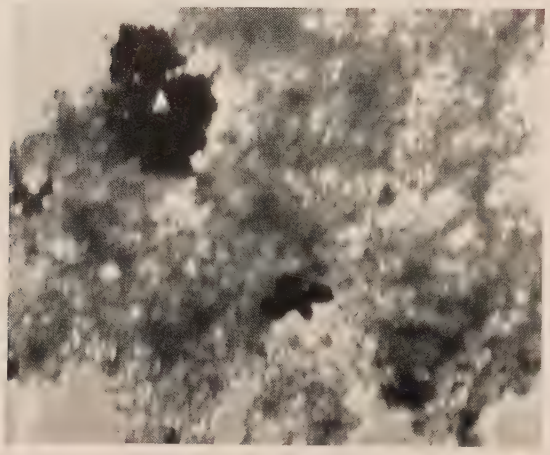


Abb. 11. Mischgel; 7 Stunden alt. Fe_2O_3: 51,5%. Al_2O_3: 48,5%. 8,800 ×

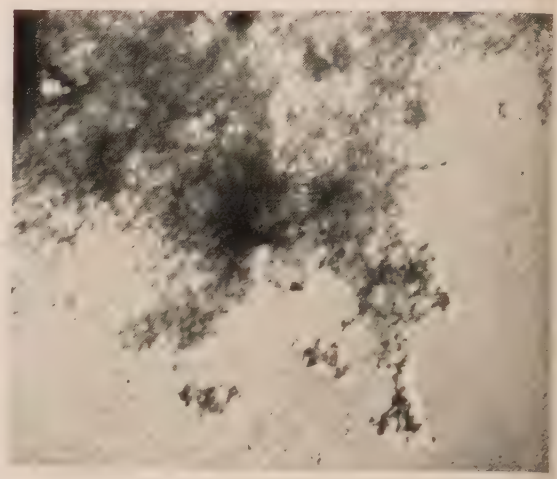


Abb. 12. Mischgel; 7 Stunden alt. Fe_2O_3: 28,6%. Al_2O_3: 71,4%. 6,900 ×

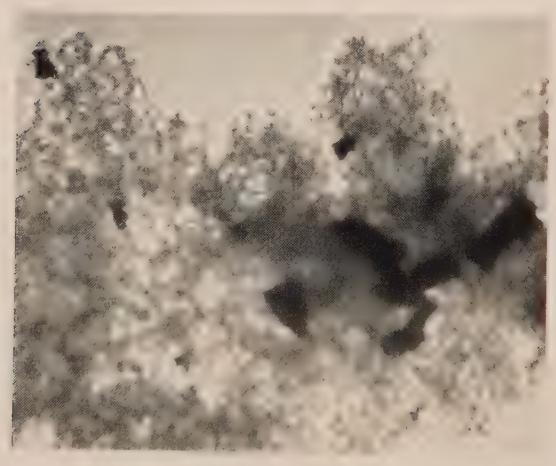


Abb. 13. Mischgel; eine Woche alt. Fe_2O_3: 51,5%. Al_2O_3: 48,5%. 5,400 ×

Abb. 14. Mischgel; eine Woche alt. Fe_2O_3: 28,6%. Al_2O_3: 71,4%. 8,400 ×

Abb. 15. Mischgel; drei Wochen alt. Fe_2O_3: 51,5%. Al_2O_3: 48,5%. 6,000 ×

Abb. 16. Mischgel; drei Wochen alt. Fe_2O_3: 28,6%, Al_2O_3: 71,4%. 6,000 ×

Die Abbildungen 11–12 zeigen die Aufnahmen der frisch hergestellten Gele (7 Stunden nach ihrer Herstellung). Die zwei anderen Mischgele Nr. 2 und 3 zeigen auch einen ganz ähnlichen Charakter. Es ist zu ersehen, daß die Struktur dieser Gele – weitgehend unabhängig von ihrem $Al(OH)_3$-Gehalt – einen ähnlichen körnigen Charakter zeigt wie die der reinen $Fe(OH)_3$-Gele. Einzelne Somatoide sind in frischem Zustand nur in den Gelen mit großem $Al(OH)_3$-Gehalt zu finden.

Nach einer Woche zeigt sich schon eine wesentlich andere Struktur. An den Abb. 13–14 zeigt sich unverkennbar dieselbe Struktur wie bei den sehr lange gealterten Gelen. Bereits innerhalb einer Woche haben sich Somatoide in großer Anzahl entwickelt. Diese Morphologie hat sich auch nach mehreren Wochen nicht wesentlich geändert. (Vgl. auch Abb. 15 und 16.)

Diese Beobachtung beweist somit, daß die Alterung der von uns dargestellten Mischgele ein sehr schnell verlaufender Vorgang ist, der bereits innerhalb einer Woche zur Ausbildung einer charakteristischen submikroskopischen Morphologie führt. Für die Strukturänderung während der Alterung ist die Entwicklung der Somatoide aus der ursprünglich amorph erscheinenden, körnigen Gelsubstanz kennzeichnend. Die Somatoide vermehren sich jedenfalls im Laufe der Zeit auf Kosten des amorphen Anteils, und zwar in um so größerem Maße, je größer der $Al(OH)_3$-Gehalt des Gels ist. Diese Tatsache in Verbindung mit der Feststellung, daß bei relativ kleinem $Al(OH)_3$-Gehalt (Gel Nr. 2) eine maximale Peptisierbarkeit auftritt, aber keine wesentliche Somatoidbildung zu beobachten ist, deutet darauf hin, daß der Zerfall der von uns vermuteten Bindung zwischen den zwei Gelkomponenten und infolgedessen die Ausscheidung der Böhmit- bzw. Bayerit-Somatoide um so leichter vor sich geht, in je kleineren relativen Mengen das $Fe(OH)_3$ in dem Gel vorhanden ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Erklärung des Verhaltens der aus $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ bestehenden Mischgele bei der Peptisation sehr wertvolle Anhaltspunkte ergeben haben. Aus der submikroskopischen Struktur erklärt sich ohne weiteres vor allem der große Unterschied zwischen der Peptisierbarkeit der reinen Gelkomponenten. Für das $Fe(OH)_3$ ist ja die feinkörnige Struktur mit großem Dispersitätsgrad und für das $Al(OH)_3$ die somatoidische und zugleich kristallinische Struktur mit kleinerem Dispersitätsgrad charakteristisch. Weiterhin wurde die schon in der vorangehenden Arbeit berechtigt erscheinende Annahme, daß in den Mischgelen die zwei Komponenten miteinander mehr oder minder eine innere Bindung eingehen, durch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen weitgehend gesichert.

Zusammenfassung

1. Anschließend an eine frühere Arbeit über die Peptisation der aus $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ bestehenden Mischgele werden die entsprechenden Mischgele elektronenmikroskopisch untersucht, um Anhaltspunkte zur Erklärung der gegenseitigen Beeinflussung der Gelkomponenten auf ihre Peptisierbarkeit zu schaffen.

2. Es wird bei den zwei Jahre lang gealterten Gelen festgestellt, daß, während die reinen $Fe(OH)_3$-Gele eine feinkörnige amorphe Struktur zeigen, die $Al(OH)_3$-Gele neben geringem hochdispersen Anteil für das Böhmit und Bayerit charakteristische Somatoide von recht großen Dimensionen und von verschiedener Form, sowie einzelne anscheinend Hydrargillitplättchen enthalten. Diese strukturelle Verschiedenheit erklärt den großen Unterschied der Peptisierbarkeit der zwei reinen Hydroxydgele. In den Mischgelen, die durch Fällung aus einer gemeinsamen Lösung der entsprechenden Metallsalze dargestellt werden, sind zwar die Strukturelemente der beiden Hydroxyde zu finden, aber zugleich ist der dominierende Einfluß des Eisenhydroxydes auf den Gelcharakter deutlich zu erkennen. Auffallenderweise sind in dem Gel, bei dem die Peptisierbarkeit der beiden Komponenten ein Maximum zeigt, $Al(OH)_3$-Somatoide kaum zu finden. Dies spricht weitgehend dafür, daß die kleinen Körnchen aus einem inneren Gemenge der zwei Komponenten bestehen.

3. Die aus den Mischgelen durch Peptisation mit Salzsäure isolierten Anteile zeigen dem Wesen nach denselben morphologischen Charakter wie die Gele, aus denen sie erhalten wurden. Die Peptisation verursacht also nur eine Desaggregation des Gels und keinen Zerfall der Primärteilchen.

4. Es wird im weiteren die Alterung der frisch hergestellten Gele untersucht. Die frisch hergestellten Mischgele zeigen unabhängig von dem $Al(OH)_3$-Gehalt dieselbe körnige, amorphe Struktur wie die reinen $Fe(OH)_3$-Gele. Bereits nach einer Woche zeigt sich eine wesentliche Strukturänderung. Es erscheinen in den Präparaten die für die gealterten Gele charakteristischen Somatoide, die sich im Laufe der Zeit auf Kosten des amorphen Anteils bilden, und zwar in um so größerem Maße, je größer der $Al(OH)_3$-Gehalt des Gels ist. Nach einer Woche läßt sich keine Änderung in dem Charakter der Morphologie beobachten.

5. Durch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wird die Berechtigung der Annahme weitgehend unterstützt, daß die gegenseitige Beeinflussung der Gelbestandteile bei der Peptisation darauf zurückzuführen ist, daß sie bei der gemeinsamen Fällung der Hydroxyde miteinander eine innere Bindung eingehen, deren Peptisierbarkeit größer ist als die der einheitlichen Hydroxyde.

Schrifttum

1) Buzágh, A. u. E. Buzágh, Kolloid-Z. **137**, 2 (1954).
2) Weiser, H. B. und W. O. Milligan, J. Phys. Chem. **44**, 1081 (1940).
3) Weitbrecht, G. und R. Fricke, Z. anorg. Chem. **253**, 9 (1947); vgl. auch Nahin, P. G. und H. C. Huffman, Ind. Eng. Chem. **41**, 2021 (1949); Turkevich, J. und J. Hillier, Anal. Chem. **21**, 475 (1949); Feitknecht, W. und H. Studer, Kolloid-Z. **115**, 13 (1949).
4) Sawamura, H., J. Sci. Research Inst. (Japan) **46**, 15 (1952).
5) Feitknecht, W. und H. Studer, Kolloid-Z. **115**, 13 (1949).
6) Souza Santos, P., A. Vallejo-Freire und H. Z. Souza Santos, Kolloid-Z. **133**, 101 (1953).
7) Ljubina, Sz. A. und F. Jermolenko, Kolloidnij Zsurnal **17**, 287 (1955).
9) Krause, A., Roczniki Chem. **27**, 417 (1953).

Stability and Electrokinetic Potential of Silver Iodide Sol

By B. N. Ghosh and D. K. Chattoraj (Calcutta, India))*

With 1 figure and 3 tables

(Received Januar 17, 1957)

Introduction

In the present-day knowledge of colloid chemistry, much emphasis has been put on the electrical charge and potential of the double layer of negatively charged silver iodide sol.

Attempts have been made by Gorochowski (1), Van Gils and Kruyt (2), Kruyt and Bruyn (3), Rutgers and Nagels (4) to evaluate the zeta-potential of this sol by various methods. The difficulty of such evaluation from electroendosmotic measurements and correction of ζ due to surface conductivity effect in arsenous sulphide (5), titanic oxide (6), and silver iodide sols (7) have been already discussed by Ghosh and co-workers. Recently Ghosh (8) has shown from the data of Wijga (9) that for the evaluation of true zeta-potential ζ, in electroendosmosis through diaphragms, an equation of the from

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + \frac{2 \varkappa \chi}{r \zeta} \cdot \frac{1}{S} \qquad [1]$$

should be used. Here ζ_a denotes the electrokinetic potential evaluated from Smoluchowski equation, χ the specific surface conductivity and S, the bulk specific conductivity of the liquid, r the effective pore radius of the diaphragm and ζ_a 'diaphragm correction factor', the physical significance of which has been critically discussed by Ghosh (10).

In the case of electrophoresis of a moving non-conducting particle of large $\varkappa a$ it has been pointed out by Ghosh and co-workers (11) that the equation of Henry (12) and Booth (13) reduces to the form

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + \frac{\chi}{\zeta \cdot a} \cdot \frac{1}{S} \qquad [2]$$

where ζ, ζ_a, χ, and S have the same significance as before and 'a' denotes the average value of the radius of the particle.

Recently several authors (14) have expressed the view that the values of zeta-potential can be considered reliable only when the results obtained by different methods agree with one another. Ghosh, Rakshit and Chattoraj (loc.cit.) have already utilised equation (1) for the evaluation of true ζ-potential of silver iodide sol (sols I and II) by endosmosis for relatively rapid rate of coagulation by electrolytes.

In the present investigation a relatively concentrated silver iodide sol (sol-III) was studied by the electroendosmotic as well as by electrophoretic methods. In order that both these methods could be used for measurement of electrokinetic potential it was necessary to work in the region of slow coagulation. The true ζ-potential of sol III for relatively rapid rate of coagulation (in 30 minutes time) has also been determined by the electroosmotic measurement.

*) 92, Upper Circular Rd., Calcutta 9 (India).

Experimental

The method of sol preparation, the determination of equicoagulating concentrations and the experimental procedures for endosmosis have been discussed in the previous paper (7). It may be mentioned that in the electroendosmotic measurements in the region of slow coagulation, the experiments were carried out more than 18 hours after the electrolyte solution had been mixed with the sol. The silver iodide content of sol III was 30 grams per litre and the iodide ion concentration of the intermicellar fluid was 1.62×10^{-4} (N).

For the determination of ζ_a by electrophoresis, a modified form of Burton's apparatus was used. It consists of a U-tube, two vertical limbs of which are connected with the lower bent part by two stop-cocks. The internal diameters of the upper and lower part of the U-tube are of the same dimension as the bore of the stop-cocks. The graduated upper limbs are widened at the top. Into the bottom of the U-tube is sealed a fine bent delivery tube, provided with a tap and funnel, the level of which remained above the top of the U-tube.

After the addition of electrolyte to the colloid, the mixture was allowed to stand for 30 minutes for attaining equilibrium. The solution was then centrifuged at a low speed for 5 minutes whereby large silver iodide particles were separated from the yellowish-white colloid electrolyte solution which, therefore, contained silver iodide particles of fairly uniform size. The lower part of the U-tube and also the bore of the stop-cocks were filled with this turbid solution whereas the two vertical limbs were filled with the clear intermicellar fluid already prepared by rapid centrifuging of the colloid electrolyte solution after 18 hours of mixing. At the top two platinised platinum electrodes were dipped into this clear liquid, the levels of which in the two limbs should be the same. The two stop-cocks were then opened very cautiously so that the boundaries between the colloid and supernatant solution remained sharp. The tap in the delivery tube was carefully opened in order to allow the boundaries to rise in the vertical limbs. The tap was closed when the boundaries reached the desired level. Electrical field was applied and a controlled current was allowed to flow through the system. The time required for the boundaries to travel a suitable distance was noted and from this, electrophoretic velocities for upward and downward movements were calculated. The specific conductivity of the colloid electrolyte mixture and that of the intermicellar fluid were measured at the temperature of the experiment and in no case their difference exceeded 6%. From the mean values of these two conductances, the cross-sectional area of the limb, the velocity of the moving boundary, the current, viscosity and dielectric constant of water at the temperature of the experiment, values of ζ_a were calculated for upward and downward movements and their average values are given in table 2. For the plot of $^1/\zeta_a$ against $^1/S$, the conductance of the supernatant solution corrected for 32°C (most of the experiments were done at this temperature) was used. Since the product of viscosity and S is constant, the value of ζ_a would be practically independent of temperature.

For slow coagulation, the endosmotic and electrophoretic data are presented in the tables 1 and 2, and for rapid coagulation the endosmotic data are presented in table 3.

Table 1
Endosmotic data for slow coagulation
$\zeta = 93.5$ m. v.

$$m = \frac{2\alpha\chi}{\zeta \cdot r} = 2.11 \times 10^{-5}$$

Electrolytes	Equicoagulating concentrations in (N)	Sp. cond. of supernatant sol^n at 35°C in mhos $S \times 10^4$	Values of ζ_a in m. v.	
			Expt.	Calculated from eq. (1)
KNO_3	1.315×10^{-1}	182.7	86.2	84.3
$Ba(NO_3)_2$	2.730×10^{-3}	4.557	18.0	17.5
$La(NO_3)_3$	2.598×10^{-4}	0.919	4.2	4.2
$La(NO_3)_3$	2.468×10^{-4}			
&	&	2.160	9.0	9.2
KNO_3	7.670×10^{-4}			
$La(NO_3)_3$	2.435×10^{-4}			
&	&	1.295	5.8	5.8
$Ba(NO_3)_2$	2.60×10^{-4}			

Table 2
Data on electrophoresis
$\zeta = 92.6$ m.v.

$$m = \frac{\chi}{\zeta \cdot a} = 1.258 \times 10^{-5}$$

Electrolytes	Equicoagulating conc^n in (N)	Sp. cond. of intermicellar fluid in mhos at 32° C $S \times 10^4$	Sp. cond. of colloid electrolyte mixture at 32° C $S' \times 10^4$	ζ_a in m.v.	
				Expt.	calculated from eq^n (2)
KNO_3	1.315×10^{-1}	179.2	179.2	86.8	87.0
$Ba(NO_3)_2$	2.730×10^{-3}	4.208	4.225	22.5	24.6
$La(NO_3)_3$ with more HNO_3	2.605×10^{-4}	1.029	0.989	7.8	7.5
$La(NO_3)_3$ with less HNO_3	2.598×10^{-4}	0.860	0.826	6.8	6.4
$La(NO_3)_3$	2.468×10^{-4}				
&	&	2.035	1.953	13.6	13.8
KNO_3	7.670×10^{-4}				
$La(NO_3)_3$	2.495×10^{-4}				
&	&	1.485	1.430	10.4	10.4
KNO_3	3.835×10^{-4}				
$La(NO_3)_3$	2.435×10^{-4}				
&	&	1.254	1.210	9.1	9.0
$Ba(NO_3)_2$	2.600×10^{-4}				

Discussion

A critical examination of the endosmotic data presented in table 1 shows that there is a linear relationship between $1/\zeta_a$ and $1/S$. The experimental conditions were maintained such that α and r remained constant. This linear relationship examined in the light of equation (1) leads to the conclusion that at the equicoagulating concentrations of the electrolytes, ζ and χ remain constant. The values of true ζ-potential for slow rate of coagulation of silver iodide sol III, calculated from the intercept of the straight line (Fig. 1) on $1/\zeta_a$ axis is found to be 93.5 m.v. The slope of this straight line $\frac{2\alpha\chi}{\zeta \cdot r}$ is equal to 2.11×10^{-5}.

From the electrophoretic data recorded in table 2, ζ_a is again found to increase with increase in S. But in spite of such wide variation in ζ_a, a linear relationship between $1/\zeta_a$ and $1/S$ has been found here also as required by equation (2). The true ζ-potential of silver iodide sol III, obtained from the intercept of the straight line II on $1/\zeta_a$ axis (vide Fig. 1) is found to be 92.6 m.v. These results therefore, confirm our previous conclusion drawn from endosmotic measurements that in the presence of equicoagulating con-

Table 3
Endosmotic data for rapid coagulation
$\zeta = 87.0$ m.v. $m = \frac{2\alpha\chi}{\zeta \cdot r} = 3.113 \times 10^{-5}$

Electrolytes	Equicoagulating concentrations in (N)	Sp. cond. of supernatant sol^n in mhos at 35°C $S \times 10^4$	ζ_a in m.v.	
			Expt.	Calculated from equ^n (1)
KNO_3	1.591×10^{-1}	214.3	81.6	77.5
$Ba(NO_3)_2$	3.788×10^{-3}	6.261	17.0	16.3
$La(NO_3)_3$	2.950×10^{-4}	1.161	3.6	3.6
$La(NO_3)_3$	2.832×10^{-4}			
&	&	1.800	5.4	5.4
KNO_3	3.835×10^{-4}			
$La(NO_3)_3$	2.596×10^{-4}			
&	&	3.656	10.1	10.3
KNO_3	1.534×10^{-3}			

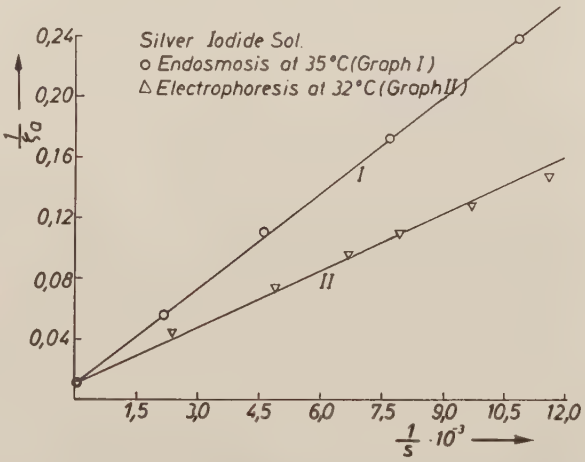


Fig. 1. Reciprocal value of Smoluchowski potential as function of reciprocal value of bulk specific conductivity of liquids

centrations of electrolytes, χ and ζ for silver iodide particles remain constant.

It will be noticed that true ζ-potential by electroendosmotic method is found to be 93.5 m.v. which is in satisfactory agreement with the value 92.6 m.v. found by electrophoretic method.

The average value of the size '*a*' of the silver iodide particles in electrophoresis is approximately found to be 2×10^{-5} cm. obtained from the measurement of rate of settling. The value of the slope $\frac{\chi}{\zeta \cdot a}$ found from curve II is 1.258×10^{-5}. The true ζ-potential for slow coagulation is 93 m.v. and so the specific surface conductivity χ of silver iodide particles in contact with equicoagulating concentrations of electrolytes is 2.34×10^{-8} mhos. It appears, therefore, that the value of χ for silver iodide is much higher than that of glass (15).

From the data recorded in table 3, the true-ζ-potential of silver iodide sol III for coagulation in 30 minutes (rapid coagulation) is found to be 87 m.v. This value for sol III is greater than those evaluated for sol I and sol II (73 m.v. and 78 m.v.) studied previously (loc. cit). The iodide ion concentration of the intermicellar fluid and hence the double layer potential of silver iodide sol III were higher than those of sol I and sol II. The average particle size of sol III should be smaller than those of sol I and sol II because of its higher iodide ion content. Again, silver iodide content of sol III was much larger than those of sol I and sol II. Verwey and Overbeek (16) have pointed out that for a concentrated sol, the stability ratio which is directly related to its potential energy should be greater than that of a dilute sol. All these differences mentioned above are probably responsible for the somewhat higher value of ζ-potential of sol III.

From the extrapolated data it will also be noticed that the change in the value of true ζ-potential from relatively rapid to definitely slow rate of coagulation is quite small (93–87 m.v.). In view of this fact it may be concluded that there is a critical zone for coagulation of this sol.

Summary

For a given rate of slow coagulation of a silver iodide sol by electrolytes, the ζ-potential of the particles has been measured both by the electrophoretic and electroosmotic methods. Both the methods yield the same value of true ζ-potential when correction for surface conductance of the colloidal particles is properly applied. The experimental results lead to the conclusion that in the presence of equicoagulating concentrations of electrolytes both χ, the specific surface conductance and ζ, the true electrokinetic potential remain constant. They thus confirm the view previously expressed by Ghosh that a given rate of coagulation of a colloid is characterised by a definite value of the true ζ-potential independent of the valency of the counter ions used.

It has also been found that the difference in the values of true ζ-potential for the slow and rapid rates of coagulation is quite small. This indicates the existence of a critical zone of ζ-potential for the coagulation of colloids.

Zusammenfassung

Für eine gegebene Geschwindigkeit der langsamen Koagulation von Silberjodid durch Elektrolyte wurde das ζ-Potential der Partikel mit elektrophoretischen und elektroosmotischen Methoden gemessen. Beide Methoden ergeben denselben Wert des wahren ζ-Potentials, wenn eine geeignete Korrektur für die Oberflächenleitfähigkeit der Kolloidpartikel angewendet wird. Die experimentellen Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß bei Gegenwart von äquikoagulierenden Konzentrationen an Elektrolyten sowohl die spezifische Oberflächenleitfähigkeit als auch das wahre elektrokinetische Potential konstant bleiben. Es bestätigt sich somit die früher von Ghosh geäußerte Meinung, daß eine gegebene Koagulationsgeschwindigkeit eines Kolloids durch einen definierten Wert des wahren ζ-Potentials unabhängig von der Wertigkeit der Gegenionen charakterisiert ist.

Die Differenz der wahren ζ-Potentialwerte für langsame und rasche Koagulation ist sehr klein. Das deutet auf die Existenz eines kritischen Bereichs des ζ-Potentials für die Koagulation hin.

References

1) G. N. Gorochowski, J. Phys. Chem. **39**, 465 (1935).
2) H. R. Kruyt and G. E. Van Gils, Kolloid-Z. **78**, 32 (1937).
3) H. R. Kruyt and H. De Bruyn, Z. physik. Chem. **186**, 282 (1940).
4) A. J. Rutgers and P. Nagels, Nature **171**, 568 (1953).
5) B. N. Ghosh, Trans. Far. Soc. **49**, 1477 (1953).
6) B. N. Gosh and S. C. Rakshit, Science and Culture **18**, 498 (1953).
7) B. N. Ghosh, S. C. Rakshit and D. K. Chattoraj, Trans. Far. Soc. **50**, 729 (1954).
8) B. N. Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **31**, 394 (1954); B. N. Ghosh, B. K. Choudhury and P. K. De, Trans. Far. Soc. **50**, 955 (1954).
9) P. W. O. Wijga, Thesis, Utrecht (1946).
10) B. N. Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **32**, 69 (1955) and **32**, 402 (1955); Naturwissenschaften **5**, 121 (1955).
11) B. N. Ghosh and K. C. Ray, Nature **176**, 1080 (1955); B. N. Ghosh, K. C. Ray and P. B. Roychowdhury, J. Ind. Chem. Soc. **32**, 29 (1955).
12) D. C. Henry, Trans. Far. Soc. **44**, 1021 (1948).
13) F. Booth, Trans. Far. Soc. **44**, 955 (1948).
14) E. W. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of the Lyophobic Colloids, page 49 (Amsterdam 1948); J. Th. G. Overbeek, Colloid Science Vol I edited by Kruyt, page 222 (Amsterdam 1948).
15) A. J. Rutgers and M. De Smet, Trans. Far. Soc. **43**, 102 (1947).
16) E. W. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, page 167. (Amsterdam 1948).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Relation between Time of Gelation and Concentration of Silicic Acid, Iron and Chromium Silicates

By Kanhaiya Lal Yadava and S. Ghosh

With 4 figures

(Received Oktober 13, 1956)

Hurd and Scheffer (1) reported that in the gelation of silicic acid the relation c^2t = Const. where c is the concentration and t is the time of set holds good at a particular p_H. In a very recent paper similar conclusion has been arrived at by Sen and Ghosh (2) but these authors have reported that the value of c^2t shows a variation of the electrolyte content produced by the interactions which in the system. They have further shown that if the electrolyte content is maintained the same at all the concentration the value of c^2t tends to be a constant. R. C. Merril and R. W. Spencer (3) have also investigated the gelation of silicic acid separated from the interaction of sodium silicate and acid at higher p_H of the medium.

We find that the value of c^2t does not remain constant for the gels obtained by the interaction of ferric chloride and sodium silicate etc., but the setting time at the same p_H is related empirically to the concentration C of the silica by the equation:

$$\frac{1}{t} = A\, e^{BC},$$

where A and B are constants for a particular p_H. From the following tables, compiled from the observations of different investigators it may be seen that when log t

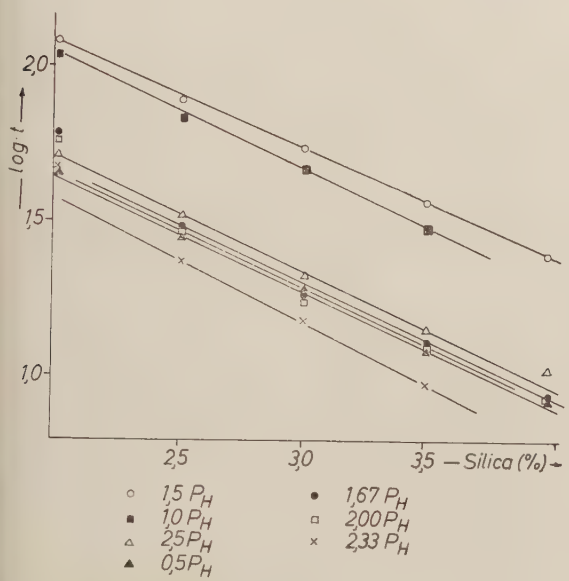


Fig. 1

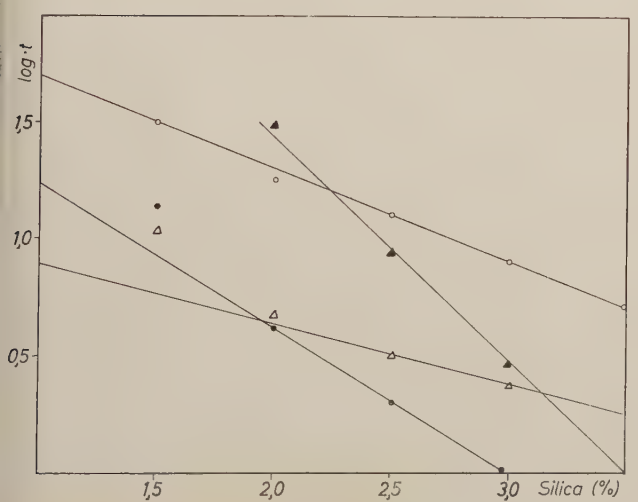


Fig. 2

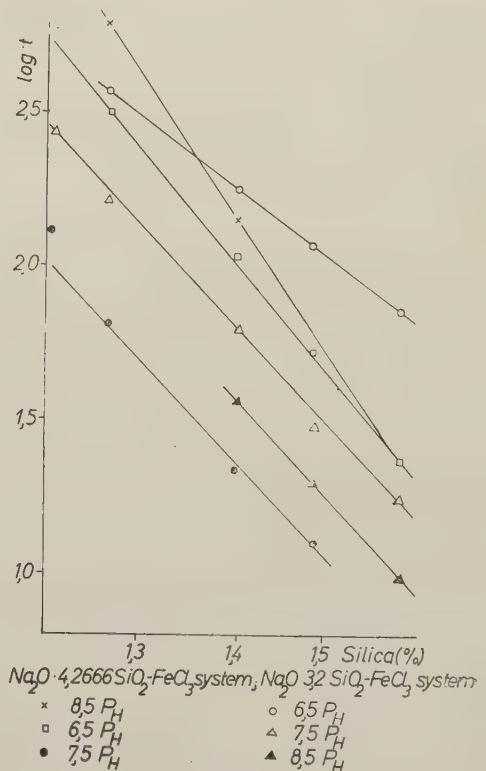


Fig. 3

is plotted against C a straight line is obtained and thus the above equation is supported.

It may be pointed out here that the simple equation $c^2 t = \text{Const.}$ or better $\frac{1}{c^2 t} + \frac{1}{KC} = \text{Const.}$ (4) will be applicable where at different concentrations the charge on the colloidal particles has been equally

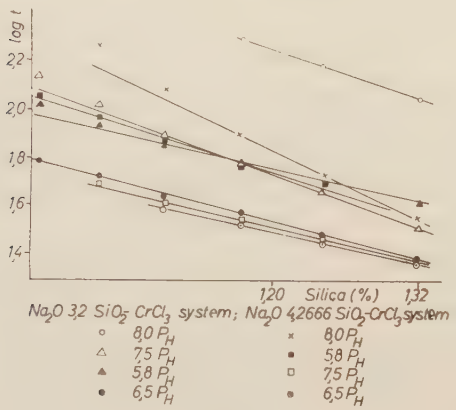


Fig. 4

depressed and they are equally solvated. But as the above observations the factors are likely to be different for the different amounts of electrolytes produced at different concentrations according to the equation which postulates the mechanisms of coagulation and gelation are very like, the equation $\frac{1}{c^2 t} + \frac{1}{KC} = \text{Const.}$ is not applicable. In such cases where the gels are obtained by the metathetic process in which the colloidal particles leading to the gel formation are differently charged and also differently hydrated, the equation $\frac{1}{t} = Ae^{BC}$ holds good.

Summary

Gelation of the product obtained in the metathesis of chlorides of iron and chromium with sodium silicate is highly sensitive to p_H changes. The time of set increases with the decreasing amount of geling material and has been found to obey the following equation at the same p_H

$$1/t = Ae^{BC}.$$

The equation is also applicable for the gels of different amount of silica obtained by the interaction of sodium silicate and an acid at the same p_H.

Zusammenfassung

Die Gelatinierung des Reaktionsproduktes von Eisen und Chromchlorid mit Natriumsilikat ist außerordentlich p_H-empfindlich. Die Erstarrungszeit wächst mit abnehmenden Beträgen an gelierendem Material und gehorcht bei gleichem p_H der Gleichung

$$1/t = A \cdot \exp(BC).$$

Die Gleichung ist auch für Gele von verschiedenem Silikatgehalt anwendbar, die bei Wechselwirkung von Natriumsilikat und einer Säure vom gleichen p_H entstehen.

References

1) Hurd and Scheffer, Z. Phys. Chem. **92**, 129 (1917).
2) Sen and Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **31**, 803 (1954).
3) Merril and Spencer, J. Phys. Chem. **54**, 806 (1950).
4) Yadava, Bose and Ghosh, Kolloid-Z. **149**, 17 (1955).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Studies in the Metathesis of Beryllium Chloride and Sodium Silicate Solutions

By Kanhaiya Lal Yadava and Satyeshwar Ghosh

With 3 figures

(Received Oktober 13, 1956)

Addition of sodium silicate to a beryllium chloride produces a precipitate.

Britton (1) reported that such precipitates consist of a mixture of beryllium silicate, beryllium hydroxide and silicic acid. A. Daubree (2) and W. Pukal (3) claimed to have synthetized different silicates of beryllium at high temperature. The exact nature of the product obtained by the interaction of beryllium chloride and sodium silicate solutions containing different proportions of soda and silica is, however, not known.

The conductometric and electrometric study for the interaction of these solutions are recorded in this paper.

Experimental

Stock solution of the soluble chloride of beryllium prepared from A. R. grade reagent was estimated for the metal and the chloride contents. Similarly a solution of sodium silicate prepared from Merck's sample was stocked in a stoppered vessel out of contact from atmospheric carbon di-oxide. Its soda and silica contents were estimated and found to be 1:3.20. Where necessary silica contents were diminished by adding hydrochloric acid to the solution.

Measurements (32°C) of the variation of p_H of the mixture obtained by progressive addition of sodium silicate solution of different composition were done by using Leeds Northrup's A.C. line operated p_H meter with a glass electrode. The conductances (at 32°C) of the

mixtures were determined with a Leeds Northrup's Kohlrausch slide wire with an audio frequency oscillator in a circuit. Some of the results are represented graphically in the figures.

Discussion

A perusal of the curves (fig. 1 and 2) representing the variation in conductance shows that in case of un-neutralised sodium silicate, it first bends slightly then rises continuously till half equivalent value of sodium silicate solution, a break then occurs and the curve then rises again continuously with another slope. The continuity reaches to the equivalent point and from there onwards the change in the conductance is very rapid.

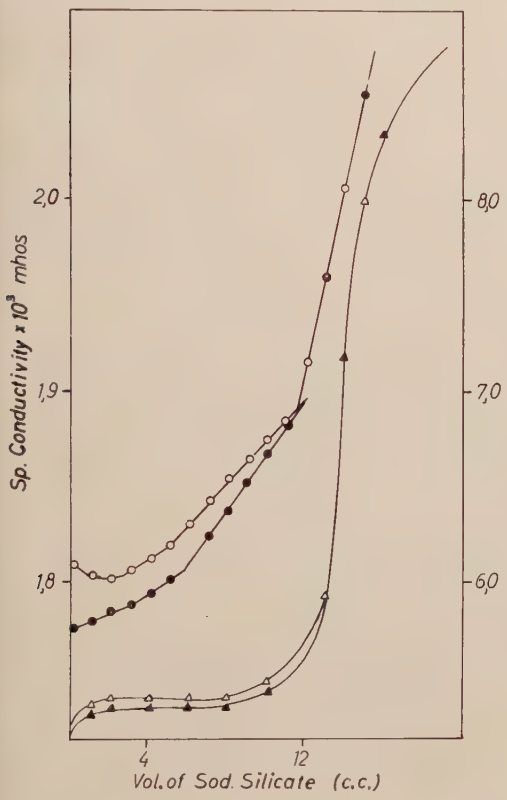


Fig. 1

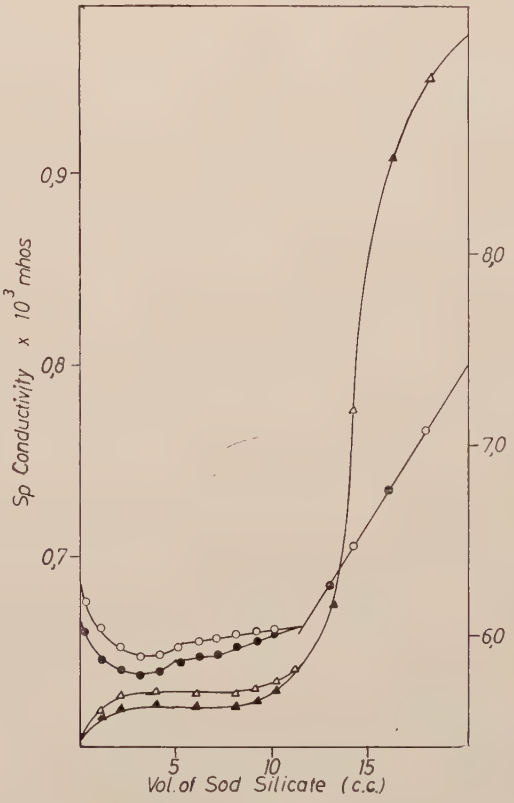


Fig. 2

A solution of beryllium chloride undergoes hydrolysis producing hydrochloric acid. The acid will interact with the sodium silicate solution leading to the formation of sodium chloride and silicic acid and thus the conductivity will decrease due to the replacement of hydrogen ions by sodium ions of lower mobility. This will occur in initial stages on the progressive addition of sodium silicate solution to beryllium chloride (fig. 1 and 2).

At a later stage when appreciable quantity of sodium silicate has been added the unhydrolysed beryllium chloride directly reacts with the sodium silicate forming the metallic silicate and sodium chloride. The electrical conductance will rise because of the replacement of beryllium ions by equivalent amounts of sodium ions.

There is a feature common to all observe ations that the curve shows a break when half equivalent of sodium silicate has been added to the beryllium and another when the equivalent amount of soda to the chloride has been added. This indicates that two products are formed in the system at these breaks in the conductance curves.

In case of the experiments carried with sodium silicate containing $Na_2O:SiO_2 = 1:4.266$ the observations are modified by the sodium chloride already present in the neutralised silicate solutions, so much that the earlier drop in the conduction curve disappears (fig. 3).

The p_H curves are bilogarithmic in nature. It will be seen that the inflexion occurs beyond the equivalent point which clearly

indicates that during metathesis some silicic acid is generated which suppresses the p_H by the formation of higher polysilicates with

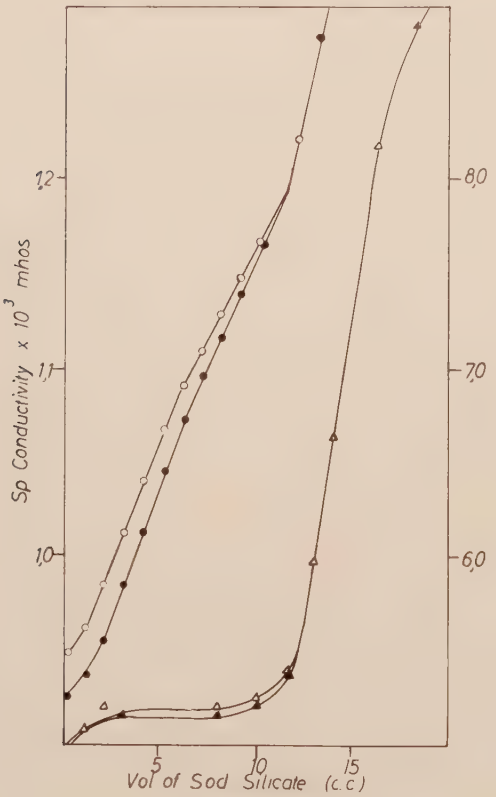


Fig. 3

the caustic soda present in the sodium silicate solutions. The generation of silicic acid may either be due to action of hydrochloric acid produced from the hydrolysis of beryllium chloride on sodium silicate solutions or the hydrolysis of beryllium silicate, which is enhanced by the increase in alkalinity of the system caused by the addition of large amounts of sodium silicate solutions. Adsorption of ions introduced by the addition of sodium silicate by the precipitated products and consequent suppression of p_H is also a possibility.

The p_H and conductance curves obtained after 24 hours interval move respectively below and above those obtained by immediate addition. This indicates generation of more hydrochloric acid in the system from the hydrolysis of beryllium chloride. This suggests that the hydrolysis of this salt is not instantaneous and resembles that of ferric or chromic salts.

Summary

From the conductometric and electrometric studies of the metathesis between beryllium chloride and sodium silicate, it has been concluded that two silicates of beryllium are formed along with the formation of beryllium hydroxide and silicic acid. It has been further concluded that the hydrolysis of beryllium chloride is not so great as that of chlorides of iron and chromium.

Zusammenfassung

Aus Leitfähigkeitsmessungen und elektrometrischen Untersuchungen an Reaktionsprodukten aus Berylliumchlorid und Natriumsilikat wird auf Entstehung von zwei Berylliumsilikaten geschlossen, gleichzeitig auf Bildung von Berylliumhydroxyd und Kieselsäure. Die Hydrolyse von Berylliumchlorid ist nicht so stark wie die von Eisen- und Chromchlorid.

References

1) Britton, J. Chem. Soc. Trans. **1**, 425 (1927).
2) Daubree, Compt. Rend. **39**, 135 (1856).
3) Pukall, Silikat-Z. **2**, 75, 78 (1914).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Studies in Gelation of Product Obtained in the Metathesis of Sodium Silicate with Chlorides of Iron or Chromium

By Kanhaiya Lal Yadava and Sateyshwar Ghosh

With 2 figures (Received Oktober 13, 1956)

Experimental

Stock solutions of chloride of iron and chromium were made from A. R. reagents and were estimated for their chloride and metallic contents. A solution of extra pure E. Merck's sodium silicate was also prepared and stocked in well stoppered bottle to guard from atmospheric carbon dioxide. Its soda and silica contents were estimated as usual and they were found to be in ratio of 1:3.20. A suitable range of the concentrations of the chlorides of chromium and iron and the sodium silicate for the formation of gels was first determined by preliminary experiments. Standard solutions of desired strength of the metallic chlorides $\left(\frac{3M}{10}\right)$ and sodium silicate $\left(\frac{M}{10}\right)$ so as to give good gels were prepared from the stock solutions. A definite volume of the sodium silicate solution was taken along with requisite amount of water (so as to make the total volume constant after mixing with the metallic chloride solu-

ions) in well dried clean and corked neutral glass tubes and kept in an electrically operated thermostat maintained at 32.0° ± 0.1°C. Varying amounts of the metallic chloride solutions were taken in another set of test tubes and then kept in thermostat. After the solutions attained the temperature (15 minutes) they were thoroughly mixed, sodium silicate being first poured into the metallic chloride solutions. Simultaneously with the mixing stop watch was started. p_H of the mixtures were measured with L. N. p_H meter and then these

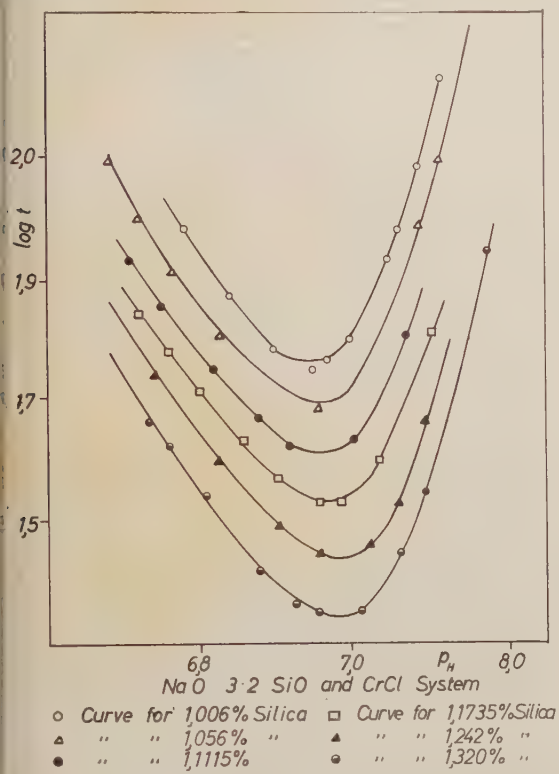


Fig. 1

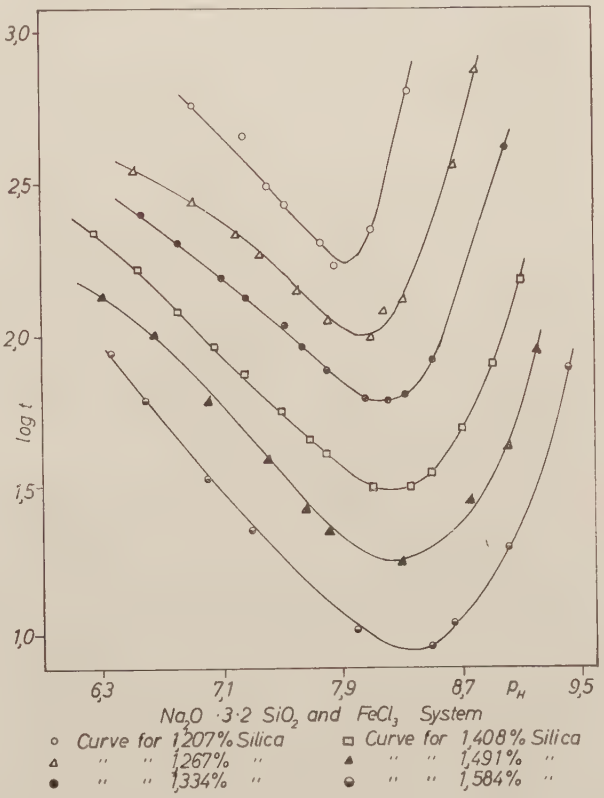


Fig. 2

were divided into three equal parts in three test tubes and again put into the thermostat. At intervals of time, observations were made to see for the formation of firm transparent gel with the two portions of the solutions. The third portion was kept undisturbed for the final reading. The times of set of the gels was taken when the mixtures were just held in the tubes on turning them upside down. Shaking the gelating mixtures creates a serious disturbance in the time of set, but in our experiments this error has been completely ruled out. Time of gelation is modified by the size of the tubes and so in all our experiments tubes of the same diameter (0,75 inches) were used.

The observations on the time of set are plotted in the figures.

Discussion

The gelation of silica obtained by the interaction of a soluble silicate such as sodium silicate and an acid as hydrochloric acid has been a matter of study of several investigators. It will be seen from these results that if to a sodium silicate solution hydrochloric acid is gradually added, the time of set of the gel produced first decreases then increases to a maximum and then finally again decreases when the concentration of the acid is very high. From the data obtained by R. C. Merril and R. W. Spencer (2) it is, however, apparant that the times of set are in general smaller near the neutral point, i.e. p_H 7, than the times of set obtained if the solution is highly acidic by addition of a larger amount of acid to a silicate solution.

In the gelation of silicic acid the hydrogen ions increase the extent of polymerisation which leads to gelation and it should be mentioned that it has also a tendency to stabilise the colloidal silicic acid by charge reversal. The former process certainly enhances the gelation process while the latter has inhibiting effect. It is for this reason that if an acid like hydrochloric is continuously added to sodium silicate solution, the setting time passes through a minimum and then increases and again falls down.

Our results about the time of set of the gels obtained by the interacting of ferric and

chromium chloride with sodium silicate solution show that the time of set passes through a minimum as these soluble salts are gradually added to the silicate solution, but in no case there is any gelation when large quantities of ferric chloride or chromium chloride are added. In other words, the gels separating out here resemble closely as far as the question of the time of set is concerned to the less acid side of the interacting mixtures. It is observed that when the soda content in the sodium silicate is large and smaller amounts of the chlorides of chromium or iron are added gels contaminated with precipitates (possibly the hydrous oxides of these metals) separate out in highly alkaline region. If, however, further quantities of the chlorides are added transparent gels are obtained of which the times of set have been noted. When large quantities of these chlorides are added to the silicate solution the insoluble precipitation is peptised leading to the formation of a positively charged colloid and thus not yielding any gel.

The minimum time of set for the gels from the interacting solutions here occurs in the slightly alkaline region and varies slightly with the silica content in the gel. In general with decreasing concentration of the silica content the p_H of the interacting mixtures at the minimum time for the setting of the gels has a tendency to decrease. Similar observations were made for silicic acid separating by the action of sodium silicate and sulphuric acid by Merrial and Spencer (loc. cit.).

In view of the fact that gelation of silicic acid occurs as a result of polymerisation of silicic acid, it is clear that that will be with a less degree from a dilute solution than in a concentrated one. It is well known that on increase in hydrogen ion concentration the polymerisation occurs more for such polyacids as those of silicon, tungsten, molybdenum etc. (3). That accounts for the change of the p_H for the minimum time of set for dilute silica gels towards the acid region.

It appears, therefore, that the gels obtained by the interaction of chloride of iron and chromium with sodium silicate contain sufficient quantities of silica in free state which influences the gelation tendency of the precipitates.

Summary

Like the silica gel the hydrogen ion concentration greatly influences the gelation of the product obtained in the metathesis of the chloride of iron and chromium with sodium silicate. Time of gelation is minimum at a certain p_H which shifts towards the acidic side with lowering in the concentration of the metathetic product. The gelation tendency is ascribed to free silica present in it. At high concentration of the metallic chlorides no gelation is possible due to the high peptising capacity of trivalent iron and chromium.

Zusammenfassung

Wie beim Kieselsäure-Gel hat die Wasserstoffionenkonzentration großen Einfluß auf die Gelatinierung der Reaktionsprodukte von Natriumsilikat mit Eisen- und Chromchlorid. Die Erstarrungszeit besitzt für ein bestimmtes p_H ein Minimum, dessen Lage mit abnehmender Konzentration des Reaktionsproduktes nach der Säureseite wandert. Die Gelatinierungstendenz wird der anwesenden freien Kieselsäure zugeschrieben. Bei hohen Konzentrationen von Metallchloriden ist keine Gelatinierung möglich infolge der hohen Peptisierungskraft von dreiwertigem Eisen und Chrom.

References

1) Graham, Ann. Physik **190**, 187 (1861); Prasad and Hattingaddi, J. Ind. Chem. Soc. **6** 653 (1929); Hurd and coworkers J. Phys. Chem. **36**, 604 (1932); Roy and Ganguly, Ibid. **35**, 596 (1931).
2) Merril and Spencer, Ibid. **54**, 806 (1950).
3) Ghosh and Dhar, Z. Anorg. Chem. **184**, 135 (1929); Ibid. **190**, 42 (1930).

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kangawa (Japan)

Über die direkte Beobachtung des Autoklavierungsprozesses

Von Tominosuke Katsurai, Tadatsune Okubo und Hiroshi Mikawa

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 9. Januar 1957)

Einleitung

Die bei mehr als 100° stattfindenden hydrothermalen Vorgänge sind bisher im allgemeinen im Autoklaven studiert worden. Das die Probe enthaltende Gefäß aus hydrothermisch beständigem Material, z. B. geschmolzenem Quarz, Platin u. a., wird in den Autoklaven hineingebracht und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Da Autoklaven undurchsichtig sind, kennt man die Zustände der Probe nur vor und nach der Autoklavierung. Es wäre erwünscht, wenn man die Veränderung während der Autoklavierung beobachten könnte. Doch scheint ein derartiger Versuch bisher noch nicht unternommen worden zu sein. Wir haben eine solche Me-

thode für direkte Beobachtung ausgearbeitet. Das Prinzip ist aus der Abb. 1 ersichtlich.

Die im Proberohr eingeschlossene Probe wird im elektrischen Ofen erhitzt, und die dabei auftretenden Veränderungen lassen sich mittels durchgehenden Lichtes beobachten. Das Wesentliche an der Konstruktion sind die Verwendung eines druckbeständigen Proberohres aus Hartglas und der Schutz des Beobachters gegen eine Explosion des Proberohres. Die Art der bei

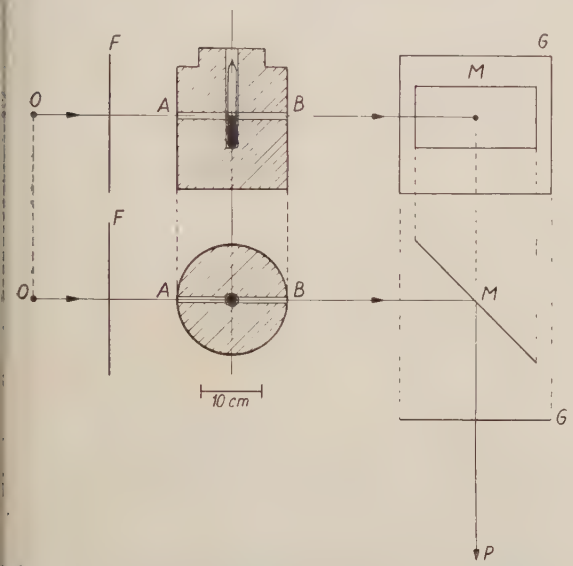


Abb. 1. Autoklav, bestehend aus dem druckbeständigen Proberohr und elektrischen Ofen

der Cariusschen Methode der Schwefelbestimmung verwendeten Proberohre wurde auch für unsere Zwecke als geeignet gefunden. Im Zentrum des elektrischen Ofens befindet sich ein vertikales Eisenrohr, das das Proberohr enthält. Eine kreisförmige horizontale Bohrung AB geht senkrecht zum Eisenrohr durch die Mitte des Ofens hindurch. Sie dient zur Beobachtung. Die Beleuchtung liefert die elektrische Lampe O. Die Höhe der Probe im Proberohr ist so eingestellt, daß der Meniskus sich in Höhe der Bohrung AB befindet. Das Licht durchläuft den Meniskus und wird mittels eines Spiegels M senkrecht zu AB reflektiert. Zwischen Lampe und Ofen und zwischen Spiegel und Beobachter befinden sich die Wandschirme F und G aus unzerbrechlichem Glas. F ist mit Papier beklebt, so daß die Beleuchtung diffus ist. Auf diese Weise wird das Bild des Meniskus so deutlich, daß man es in P gut beobachten kann. Der Ofen ist mit einem Eisennetz abgeschirmt, das Öffnungen bei A und B hat. Der obere Teil des Gitterwerks wird noch mit einem Handtuch bedeckt. Diese Schutzeinrichtung erwies sich als völlig zufriedenstellend; Explosionen verursachten keine Schäden. Die Temperatur des Proberohres wird mittels eines Thermoelementes bestimmt.

Dieser Apparat ist geeignet, um den Koagulationsverlauf und die durch Hydrolyse verursachte Niederschlagsbildung zu beobachten. Als Beispiel für den ersteren wurde das Ferrosulfidsol ausgewählt, und als Beispiel zu letzterem wurde die Hydrolyse von Ferro-Ferri-Mischungen studiert.

Versuchsergebnisse

Ferrosulfid

Da das Ferrosulfidsol dunkel ist, kann man leicht die Grenze zwischen dem Dispersionsmittel und dem Koagulat erkennen. Vor Autoklavierung sieht der Meniskus gleichmäßig dunkel aus. Mit Anstieg der Temperatur wurde Koagulation und die damit verbundene Sedimentation beschleunigt, und der Meniskus wird klar. Die Veränderung kann deutlich verfolgt werden. Das Sol wurde durch die Peptisierung (durch Waschen mit Wasser) des durch Zusatz von Ammoniumsulfid in 0,2 Mol Mohrschen Salz entstandenen Ferrosulfids dargestellt. Das Proberohr wurde nach Evakuieren verschlossen und in den Ofen gestellt (Abb. 2a). Bis circa

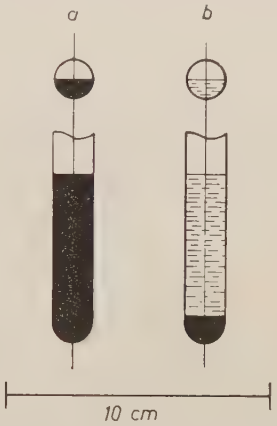


Abb. 2. Veränderung des Meniskus vor und nach der Autoklavierung

180° bleibt der Meniskus dunkel, bei Temperaturen über 180° beginnt er klar zu werden. Durch die Autoklavierung bei 190° trennt sich innerhalb von 20 Minuten das Sol in eine klare, überstehende Schicht und einen dichten, dunklen Niederschlag (Abb. 2b). Der Niederschlag wird vom Magneten angezogen. Dies deutet auf Bildung von Magnetkies bzw. Magnetit hin.

Ferro-Ferri-Mischung

Es wurden untenstehende Kombinationen von Ferro-Ferri-Mischungen bei 170° circa eine Stunde autoklaviert.

Tabelle 1

Nr.	Ferrosalz	Ferrisalz
1	$FeSO_4$	$FeCl_3$
2	$FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$
3	$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	$FeCl_3$
4	$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$

Jede Mischung besteht aus dem gleichen Volumen von 0,075 Mol Ferrosalz mit 0,15 Mol Ferrisalz. Die durch Autoklavierung verursachte Veränderung von klarer Lösung über Trübung zur Sedimentation des Koagulationsproduktes konnte anschaulich verfolgt werden. In jedem Fall besteht der letztere Zustand aus einer klaren, überstehenden Schicht und einem dichten, braunen Niederschlag. Im Gegensatz zu dem durch die Lefortsche Methode dargestellten Magnetit wird der Niederschlag vom Magneten nicht angezogen (1). Das erinnert an den Fall der Zusammengabe von Alkali und

Ferro-Ferri-Mischung in Anwesenheit von Alkohol (2), (3).

Es mag interessieren, diese Ergebnisse mit der Alterung von Tinte zu vergleichen. Kolloid-chemisch betrachtet, ist die blauschwarze Tinte eine durch Anwesenheit von Farbstoff stabilisierte Suspension von Eisenstannat und Säure. Wir bekommen durch Alterung oder Autoklavierung derartiger Tinte keinen ferromagnetischen Niederschlag.

Zusammenfassung

Mit einem druckbeständigen Proberohr und einem elektrischen Ofen wurde ein Autoklav konstruiert, mit welchem man direkt die im Proberohr stattfindenden hydrothermalen Veränderungen beobachten kann. Die durch Autoklavierung beschleunigte Koagulation des Sols von Ferrosulfid wurde beobachtet. Das Koagulationsprodukt ist ferromagnetisch. Ferner wurden Ferro-Ferri-Mischungen verschiedener Kombinationen autoklaviert. In jedem Fall fand sich ein dichter, brauner Niederschlag, der nicht ferromagnetisch ist.

Schrifttum

1) Vgl. Lefortsche Methode. L. A. Welo und O. Baudisch, Phil. Mag. (7) **3**, 397 (1927); T. Katsurai, Kolloid-Z. **71**, 170 (1935); **80**, 292 (1937).

2) T. Katsurai und M. Fuda, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **38**, 329 (1941); T. Kita, ibid. **40**, 123 (1942).

3) S. Yamaguchi, Z. anorg. allgem. Chem. **285**, 100 (1956).

Aus dem Ospedale Maggiore in Triest (Italien)

Über eigentümliche durch Aldehyde bedingte Austrocknungssprünge

(Untersuchungen an Polyvinylpyrrolidon- und Knochenleimlösungen)

Von Carlo Koch

Mit 8 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 4. August 1956)

Eine Voranzeige in Text und Bild dieses hier näher zu beschreibenden Effektes an Polyvinylpyrrolidonlösungen ist in meiner in dieser Zeitschrift [**145**, H. 1, 12 (1956)] erschienenen programmatischen Mitteilung über Austrocknungssprünge enthalten. Die dort gewählte Bezeichnung als „Essigsäureeffekt" hat sich später – wie aus vorliegender Ausführung hervorgeht – nicht als ganz zutreffend erwiesen. Auf diesem hier beschrittenen Wissensgebiet, welches morphologische Veränderungen an trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten betrifft, die durch Bedampfen oder Zusatz von Aldehyden bedingt sind, habe ich mich behutsam fortbewegt. Zur Orientierung dienten mir anfangs sehr seichte Fährten: So habe ich die mit Essigsäure aus dem Laboratoriumsvorrat zuerst angestellten Versuche mit frischer reiner Merckscher Essigsäure wiederholt und festgestellt, daß die erstgenannte den hier beschriebenen Effekt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen schon bei Zugabe höherer Verdünnungen zu den zu untersuchenden hochmolekularen Flüssigkeiten und bei kürzerer Bedampfung zeigte als die „reine" Essigsäure. Die Annahme war nun naheliegend, daß dieser Effekt nicht der Essigsäure selbst, sondern den in ihr enthaltenen Beimischungen und mit der Zeit zunehmenden Umsatzprodukten zuzuschreiben sei. Als solche kommen – neben anderen – Acetaldehyd, Ameisensäure, Glyoxal in Betracht. Diese Überlegung führte zu Versuchen mit Ameisensäure (die sowohl als Säure als auch als Aldehyd formuliert werden kann), sowie zu Versuchen mit Aldehyden selbst, welche sich alsbald als erfolgreich erwiesen. Zur Bewirkung des hier vorzutragenden Effektes genügen, wie die kurzen Bedampfungszeiten und geringen Dampfdichten nahelegen, Spuren der flüchtigen Aldehyde.

Bald fiel mir auf, daß bei Zusatz derselben Aldehyde größere Mengen nötig sind als bei Bedampfung. Die Wirkungsweise beider hier erwähnten Eingriffe folgt dem „alles oder nichts"-Typus: Zur Erzielung des Effektes muß eine untere Konzentrations- oder Dauerschwelle überschritten werden. Die Ausbildung des Effektes wird jedoch durch weitere Vermehrung der Konzentration oder Dauer weder beschleunigt noch verstärkt. Einen weiteren Fingerzeig boten mir die Untersuchungen an Knochenleimlösungen. Auch dieses Substrat ergab (wie Polyvinylpyrrolidon) einen morphologisch gleichen Effekt. Kollagene enthalten keinen aromatischen Kern, so daß zur Erzielung des hier vorzutragenden Effektes zyklische Ringsysteme in den Substraten nicht ausschlaggebend sind. Der Effekt wird durch Aldehyde aliphatischer Verbindungen bedingt, während aromatische Aldehyde (Benzaldehyd) und Oxyaldehyde (Salicylaldehyd) in dieser Hinsicht unwirksam sind. Ist dieser Effekt erstmals, etwa durch Bedampfung, eingeleitet, so schreitet er als langsame Kettenreaktion während der nächsten Tage weiter fort, so

daß die endgültige Ausbildung des Effektes erst nach 4–5 Tagen zu beurteilen ist. An einigen Proben ist der positive Ausfall schon mit freiem Auge zu erkennen, da ein grauer Saum die Randpartien der scheibenförmigen, sonst durchscheinenden trockenen Schicht des Substrates einnimmt. Meist ist der Effekt auf diesen Saum beschränkt, während mittlere Partien der trockenen Schicht unverzweigte Austrocknungssprünge zeigen. Den Einfluß spurenweiser Zusätze auf die Löslichkeit hochmolekularer Stoffe haben H. Staudinger und W. Heuer (1930) (1) sowie H. Staudinger und E. Husemann (1935) (2) nachgewiesen. Geringe Zusätze von Divinylbenzol zu Styrol bedingen ein Unlöslichwerden dieses sonst leicht löslichen Produktes. Dabei kann bereits ein Zusatz von 0,0025% Divinylbenzol das Unlöslichwerden bewirken. So kann auch Polymethacrylsäure durch Divinylbenzolbrücken unlöslich gemacht werden.

Material und Technik

Wie bereits einleitend erwähnt, wurden zu diesen Versuchen Polyvinylpyrrolidon- und Knochenleimlösungen herangezogen; 5% Lösungen zur Bedampfung und 10% zwecks Zusatzproben. Auf Objektträger (2,5 × 3,8 cm) wurde, wie bereits in vorhergehenden Mitteilungen beschrieben, ein Azetonkittring gesetzt und die oben erwähnten Lösungen in diese Ringe eingetragen. Ringlose Kontrollproben zeigten, daß der Azetonkittring auf den Ausfall der Proben keinen Einfluß hat. Zur Bedampfung wurden je 0,1 cm³ 5%-ige Lösungen, bei Zusatzproben 0,05 cm³ 10%-ige Lösungen verwendet. Bedampft wurde in folgender Weise: Filtrierpapierstreifen (2 × 1 cm²) wurden zurechtgeschnitten und je drei dieser Streifen mit einem kleinen Tropfen Gummilösung auf die Innenfläche tiefer Uhrschalen (8 cm Durchmesser) 1 cm vom Rand entfernt in tangentialer Ausrichtung aufgeklebt. Diese Streifen wurden jeweils mit den flüchtigen Aldehyden benetzt oder, in Kontrollversuchen, mit anderen organischen Stoffen befeuchtet. Diese Uhrschalen wurden über die mit den hochmolekularen Lösungen beschickten Objektträger gestülpt, welche auf einer Glasplatte ruhten. Eine Abdichtung zwischen dem Rand der Uhrschale und der Glasplatte war nicht vorgesehen. Die Zeit der Bedampfung betrug 1–15 Minuten. Zur Ermittlung der mindesten Dauer wurden beispielsweise 6 Präparate angesetzt und gleichzeitig überdeckt, dann die Uhrschalen je eines Präparates in Zeitabständen von 5 zu 5 Minuten abgehoben. Ich habe getrachtet, die Temperatur bei diesen Versuchen bei etwa 33 °C konstant zu erhalten. Die Zusatzversuche bestanden darin, daß der in den Ring jeweils eingebrachten Menge hochmolekularer Lösung (0,05 cm³) ein gleiches Volumen des gelösten zu prüfenden Reagens zugesetzt wurde. (Beispielsweise Formalin oder Chloralhydrat.) Die bedampften oder zugesetzten Proben wurden einen Tag lang bei 33 °C belassen und dann in den Thermostaten bei 37 °C weiter getrocknet. Wie bereits angegeben, ist das endgültige Resultat erst nach 4–5 Tagen erreicht. Proben, die nach 48 Stunden als negativ bewertet werden, können in der Folge deutlichst positiv ausfallen. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden die zu den eigentlichen und zu den Kontrollproben herangezogenen organischen Reagenzien und die verwendete Konzentration ihrer Lösungen bei Zusatzversuchen später aufgezählt werden. Dialyse der Polyvinylpyrrolidon- oder Knochenleimlösungen hat auf den Ausfall dieser Proben keine Wirkung. Wird nach positivem Ausfall der Probe das Präparat mit 0,1 cm³ Wasser überschichtet und nach Auflösung der früher angetrockneten Schichte neuerdings getrocknet, so tritt der Effekt nicht wieder auf. Die Bedeutung dieses einfachen Versuches wird später erörtert werden.

Beschreibung der mikroskopischen Befunde

Abb. 1. Kontrolle. Polyvinylpyrrolidon. Vergr. 55×. Diese Abbildung zeigt die Randpartie einer trockenen Schicht 5%-ige Polyvinylpyrrolidonlösung. Annähernd gradlinige unverzweigte lange Sprünge und Spalten.

Abb. 2. Polyvinylpyrrolidonlösung 5%-ig. Vergr. 45×. 5 Minuten lang mit Essigsäure bedampft. Palisadenförmig angeordnete, teils gerade, teils bogenförmige Austrocknungssprünge mit annähernd rechtwinklig zum Hauptstamm ausgerichteten zahlreichen Verzweigungen, welche an ihren distalen Abschnitten blütenförmig gegliedert sind.

Abb. 3. 5%-ige Polyvinylpyrrolidonlösung. Vergr. 45×. 15 Minuten lang mit Paraldehyd bedampft. Lange gerade Austrocknungssprünge von einer feinzackigen Doppelhülle begleitet. Zwischen diesen eine Anzahl strauchartig verzweigter Gebilde. Zu dieser vergleiche Abb. 8 und 8a (Doppelkonturen und kornährenförmige Gebilde).

Abb. 4. (Vergr. 45×), Abb. 4a (Vergr. 252×). Polyvinylpyrrolidon 10%-ig mit gleichem Volumen 4%-igen Formalin versetzt. Neben den bereits im Text zu den vorhergehenden Abb. beschriebenen Gebilden zwei auffallende annähernd waagrecht im Bilde verlaufende periodisch angeordnete Schwärzungen, welche durch hellere Zwischenräume voneinander geschieden sind. Die eben erwähnten dunklen und hellen Linien sind ihrerseits durch periodisch abwechselnde paralelle zarte helle und dunkle Schraffierung untergliedert. Ein Teil dieses so gebildeten wellenförmigen Areals wird durch quer zur Wellenrichtung ziehende, untereinander ebenfalls parallele Strichelungen überlagert, welche zu zwei Gruppen vereinigt sind. Die eine gröbere Gruppe (links im Bild) besteht aus graden, die andere aus Linien mit teilweise zackigem Verlauf.

Abb. 5 (Vergr. 45×). Polyvinylpyrrolidon 5%-ig mit Propionaldehyd bedampft. Dauer der Bedampfung 15 Minuten. Zarte Austrocknungssprünge moosförmiger Verzweigung. Abb. 6 (Vergr. 45×). Abb. 6a (Vergr. 252×), Polyvinylpyrrolidon 10%-ig mit dem gleichen Volumen einer 10%-igen Lösung von Chloralhydrat versetzt. Der vorigen Abb. ähnliche, jedoch dichtere Verzweigungen neben geraden unverzweigten Austrocknungssprüngen. Bei stärkerer Vergr. ist zu erkennen, daß diese Verzweigungen in ihrem dem zugeordneten Austrocknungssprung zugewendeten Anteil aus annähernd parallel angeordneten dichten Strichelungen bestehen, welche quastenoder wurzelförmigen Gebilden entsprechen. Diese Gebilde sind periodisch zu Gruppen angeordnet. Zwischen dem zugeordneten Austrocknungssprung und den diesem zugewendeten Grundlinien der wurzelförmigen Gebilde besteht ein strukturloser Zwischenraum. In andern hier nicht abgebildeten, analogen Präparaten sind diese Gebilde viel dichter gelagert, so daß große schwarze Areale sich ergeben, welche, bogenförmig begrenzt, einen unentwirrbaren Komplex dieser Verzweigungen darstellen. Abb. 7 (Vergr. 252×) aus dem gleichen Präparat. Drei im Bild annähernd waagrecht verlaufende zarte Austrocknungssprünge, sowie Teile der in

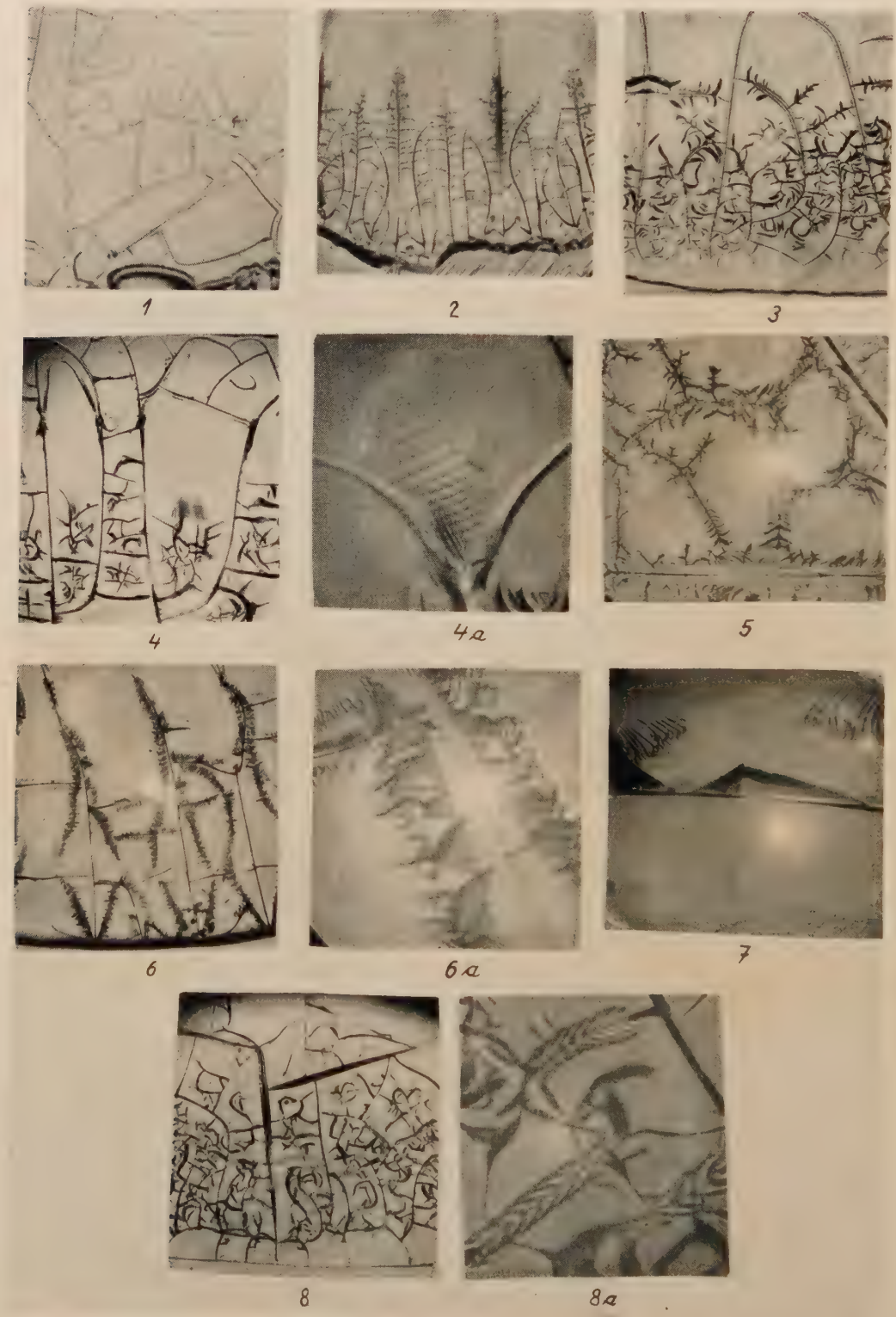


Abb. 1—8. Siehe Text

Abb. 6a wiedergegebenen wurzelförmigen Gebilde. Im Bereich eines besser markierten Austrocknungssprunges eine dreieckige Figur, welche durch eine die Höhe des Dreieckes angebende Linie in zwei Teile geteilt ist. Derartige Gebilde habe ich (Kolloid-Z. **151**, 62, 1957) bereits ausführlich beschrieben. Hier sei angemerkt, daß – wohl als Auswirkung des Chloralzusatzes – beide Teile der dreieckigen Figur eine periodische aus hellen und dunklen Linien zusammengesetzte bogenförmige Schraffierung zeigen. Diese Schraffierungslinien sind parallel gelagert; sie sind in beiden Anteilen der dreieckigen Figur mit ihrer Konvexität gegen die vertikale Trennungslinie gerichtet. Abb. 8 (Vergr. 45×); Abb. 8a (Vergr. 252×). 5%-ige Knochenleimlösung 15 Minuten mit Ameisensäure bedampft. Lange geradlinige Austrocknungssprünge, welche doppelt konturiert sind (siehe auch Abb. 3), und dichte strauchartige Verzweigungen. Eigentümliche kornährenförmige Gebilde aus pfeilspitzenförmigen periodisch aufgereihten Einzelheiten bestehend. Der Umriß dieser eben erwähnten Gebilde ist als feinzackig zu bezeichnen.

Aus den eben in Text und Bild wiedergegebenen Beispielen geht hervor, daß den Gebilden dieser mit verschiedenen aliphatischen Aldehyden durch Bedampfung oder Zusatz zu Polyvinylpyrrolidon- oder Knochenleimlösungen erzielten Präparate ein gemeinsames und kennzeichnendes Gepräge zukommt. Ein Vergleich mit der beigegebenen Kontrollfigur (Abb. 1) läßt wohl die Aussage zu, daß die Entscheidung zwischen positivem und negativem Ausfall einer Probe auf den ersten Blick zu fällen ist. Die hier wiedergegebenen Beispiele ließen sich beliebig vermehren, doch habe ich aus den eben erwähnten Gründen die hier angeführten als genügend angesehen.

Trichloracetaldehyd wie auch Propionaldehyd ergibt, wie bereits erwähnt, der Form nach von der übrigen Gruppe abweichende, jedoch wesensgleiche Befunde.

Zur besseren Übersicht werden die bisher zu diesen Versuchen herangezogenen Monocarbonsäuren und Aldehyde aufgezählt, welche, falls flüchtig, in Bedampfung und Zusatz zu Polyvinylpyrrolidon- und Knochenleimlösungen, sonst bei Zusatz den hier aufgezeigten morphologisch erfaßbaren Effekt bedingen: 1. Ameisensäure, 2. Essigsäure, 3. Formaldehyd, 4. Acetaldehyd, 5. Paraldehyd, 6. Trichloracetaldehyd, 7. Propionaldehyd.

Die zahlreichen, während orientierender Versuche geprüften organischen Verbindungen, welche den hier vorgetragenen Effekt nicht bedingen, werden gruppenweise angeführt:

1. Vertreter der Alkoholreihe, 2. Äther, 3. mehrbasische Säuren, 4. Oxysäuren, 5. aromatische Säuren, 6. aromatische Oxysäuren, 7. deren Aldehyde, 8. Ketone, 9. Ester, 10. Halogen-Fettsäuren, 11. Aminosäuren.

Akroleinbedampfung ergab wider Erwarten negatives Resultat.

Die quantitative Erfassung der Bedingungen, welche den hier aufgezeigten Befunden zugrunde liegen, ist bereits bei Zusatzversuchen schwierig; bei Bedampfungsversuchen stehen in dieser Hinsicht bedeutende Hindernisse entgegen, welche mit einfachen Laboratoriumsgeräten nicht zu überwinden sind. Auf die Tatsache, daß relativ hohe Konzentrationen der wirksamen Substanz bei Zusatzversuchen angewendet werden müssen, hingegen kurze Bedampfung genügt, um den hier aufgezeigten Effekt zu erzielen, wurde bereits einleitend hingewiesen. So muß beispielsweise zu 10%-iger Polyvinylpyrrolidonlösung ein gleiches Volumen M/2 Essigsäure zugesetzt werden; hingegen genügt zu diesem Zweck eine 5 Minuten lange Bedampfung der 5%-igen Lösung bei 33°C.

Die wesentlichen Ergebnisse der hier vorgetragenen Versuche seien nochmals aufgezählt:

1. Die diesen Effekt kennzeichnenden, mit dem Lichtmikroskop sichtbaren Gebilde sind Austrocknungssprüngen vergleichbar, welche eine reichliche und komplizierte Verästelung aufweisen.

2. Der Effekt wird durch eine wohl umschriebene Gruppe organischer Verbindungen bedingt.

3. Der Effekt ist an chemisch verschiedenen hochmolekularen Substraten zu erzielen.

4. Die Wirkungsweise der den Effekt auslösenden organischen Verbindungen ist, den Bedampfungsversuchen gemäß, als „oligodynamisch" zu bezeichnen.

5. Der Effekt entwickelt sich langsam im Verlauf einiger Tage.

6. Einmal eingeleitet, schreitet die Ausbildung des Effektes als langsame Kettenreaktion vor sich.

7. Der Effekt ist als reversibel zu bezeichnen. (Siehe S. 59.)

8. Die Randpartien der scheibenförmigen Schichten des hochmolekularen Substrates sind als bevorzugte Areale anzusehen. An mittleren Partien dieser trockenen Schichten ist der Effekt selten kenntlich.

Mit allem Vorbehalt ist dieser Übersicht zu entnehmen, daß eigentlich nur der unter 2. angeführte Befund im Sinne einer chemischen Umsetzung im Substrat oder als Ausdruck neuer Bindungen zwischen den Molekülen zu deuten wäre. Die übrigen Befunde sprechen eher dafür, daß die Bedampfung mit aliphatischen Aldehyden oder deren Zusatz eine Umordnung der molekularen Packung bedingen, welche die Entstehung von „Fehl- oder Lockerstellen" im Gefüge der trocknenden Schichten der hochmolekularen Substrate auslöst. Diese „Kerb-, Fehl- oder Lockerstellen" schließen sich bei zureichender statistischer Dichte zu Spaltflächen aneinander und ergeben auf diese Weise die hier beschriebenen morphologisch faßbaren Bildungen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Mitteilung zeigt einen morphologisch faßbaren Effekt auf, welcher an hochmolekularen Flüssigkeiten zu erheben ist und durch Zusatz oder Bedampfung mittels Aldehyden bedingt wird. In dieser Hinsicht sind aliphatische Verbindungen im Gegensatz zu zyklischen wirksam. Polyvinylpyrrolidon- und Knochenleimlösungen wurden bisher zu diesen Versuchen herangezogen. Die morphologischen Veränderungen betreffen die Austrocknungssprünge in trockenen Schichten hochmolekularer Substanzen, welche, nach den oben angedeuteten Vorbehandlungen, eine eigentümliche strauchartig verzweigte Form aufweisen, die

von dem eher gradlinigen Verlauf dieser Sprünge bei unvorbehandelten Präparaten durchaus verschieden ist. Chloralhydrat und Propionaldehyd ergeben von diesen strauchartigen verschiedene, doch stets auf den ersten Blick von den Sprüngen in unvorbehandelten Präparaten als verschieden zu erkennende Gebilde. Nähere diesbezügliche Einzelheiten gehen aus Text und Abb. dieser Mitteilung hervor. Die Tatsache, daß zur Erzielung des eben erwähnten Aldehydgruppeneffektes relativ große Mengen der herangezogenen Aldehyde zugesetzt werden müssen, während eine minutenlange Bedampfung zur Erzielung dieses Effektes genügt, sei hier besonders hervorgehoben. Eine Angriffsstelle der Aldehyde an aromatischen Kernen ist bei diesen Versuchen schon deshalb auszuschließen, weil dieser Effekt auch an Knochenleim stattfindet, dessen Kollagene solche Kerne nicht enthalten. Der Effekt geht nach Art der „alles oder nichts"-Wirkung vor sich, wobei eine untere Schwelle überschritten werden muß, um den Effekt zu erzielen; die Stärke des Effektes (hier Dichte und Verzweigungsart der Austrocknungssprünge) wird durch weiterhin vermehrte Zugabe oder längere Bedampfung in seiner Intensität nicht gesteigert. Der Effekt tritt langsam ein und ist oft erst nach einigen Tagen am Trockenpräparat endgültig zu erheben. Werden diesen Effekt zeigende Trockenpräparate mit einem der angesetzten Schicht gleichen Volumen destillierten Wassers überschichtet, so tritt bei neuerlicher Trocknung der Effekt nicht wieder auf. Schließlich sei erwähnt, daß einige dieser hier herangezogenen Aldehydlösungen als „Fixierungsflüssigkeit" in der Histologie und als Schlafmittel medizinisch verwendet werden. Als Arbeitshypothese ist wohl die Anschauung gerechtfertigt, daß der hier aufgezeigte Effekt eher durch physikalische als durch chemische Veränderungen auf molekularem Niveau bewirkt wird.

Schrifttum

1) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222 (1930); Z. physik. Chem. (A) **153**, 391 (1930).

2) H. Staudinger und E. Husemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1618 (1935); **68**, 2351 (1935).

Studies in the Rheology of Clay Water Systems

3. The Coagulation of Montmorillonite and Hectorite Sols by Electrolyte

By A. Packter)*

With 5 figures and 5 tables

(Received February 12, 1957)

Introduction

This work extends the previous studies (6) on the rheology of montmorillonite sols; and is an investigation into the effects of coagulating electrolyte on these systems.

Addition of electrolyte to presolvated montmorillonite sols leads beyond a limiting salt concentration to appreciable rise in viscosity and yield stress to an optimum; and is followed by marked syneresis. The effects of simple cations have been investigated by many workers (1), (2); while more recently Slabaugh (3) and Jordan (14) have studied the effects of long-chain amine salts on these sols, and demonstrated similar flocculation with these reagents.

The fall in stability may be due to one or both of two separate mechanisms. Slabaugh (3) has proposed that flocculation of sodium and hydrogen montmorillonite sols is mainly caused by the dehydrating effects of the added ions on the hull of water molecules; while van Opheln (4), (5), considers that the change in rheological properties is due to neutralisation of the surface charge on the clay micelle, and modification of a 'heterocoagulated' system (cf. 6) to form anisometric aggregations of clay platelets, based on close-range van der Waal's forces. Both workers have related the rise in viscosity and yield stress to structural effects, but neither have differentiated the separate contributions of anisometry, particle-particle interaction and solvent immobilisation, to the deviations from the Einstein law that are observed. This work therefore presents further data on these systems; and develops a more quantitative overall approach to the problem.

The effects of addition of sodium chloride and cetyl trimethyl ammonium bromide on aqueous Wyoming bentonite, and hectorite sols have been studied; and the anisometry and particle-particle interaction at different flocculent concentrations have been determined by application of the Schulz-Blaschke relation (6), (7), (8). The rise in viscosity corresponds to the formation of highly anisometric aggregates, especially in systems of hectorite 'needles'. Marked syneresis occurs as these aggregates reach 0.5 to 1 micron in lenght. In the presence of polyphosphates, the systems become far more stable to flocculating cation (5), and rapid coagulation only takes place after neutralisation of some 80 to 90 per cent of the micelle surface charge. Cationic detergents neutralise their equivalent of surface negative charge (14); and the 'coagulation ratios' for 'Cetab'

*) 106 Howberry Road, Canons Park, Middlesex, England).

have been used to estimate the free overall negative charge on the surface of hetero-coagulated structures, and thence the degree of 'stacking' before coagulation.

The protective power of solvation is demonstrated by comparing the data for coagulation of presolvated systems with that for clay suspensions prepared by dispersion in the actual electrolyte solution; here, high salt concentrations lead to appreciable decrease in viscosity and yield stress.

The experimental results confirm the hypothesis of van Opheln that the main coagulation effects are due to neutralisation of surface negative charge on the clay platelets. The dehydration emphasised by certain workers (3) only becomes significant, well beyond the 'coagulation ratio', even for the addition of highly lyophobic cations.

Experimental

Materials. The clay minerals examined have been described in a previous paper (6).

Rheological properties. Specific viscosity (corrected for the effects due to immobilisation of solvent by clay hydration) and yield strength have been determined as outlined in a previous work (6). The electrolyte (as a finely powdered solid) is added to the clay sols in increasing concentrations; and the properties of the flocculated systems determined, after 5 minutes stirring.

The structure develops very rapidly in the flocculated systems, and the optimum yield strength (S_∞) may be determined one minute after removal of applied shear.

Particle size, of the clay 'aggregates' in the coagulated systems has been determined as in a previous work (6).

Solvation. The equilibrium sedimentation volume at 500 g. has been determined as in a previous work.

Results

A) Rheological Properties

I) Dispersion in Electrolyte Solution

The specific viscosity (η_{sp}) of suspensions of the clay minerals Wyoming bentonite and hectorite dispersed in sodium chloride solutions has been followed as a function of the clay concentration (C) at increasing flocculant-clay concentration ratios.

The results for the above clays are presented in fig. 1. In all cases, dispersion in sodium chloride solutions at [Na^+] concentration > 200 me/100 gm clay results in rapid reduction in specific viscosity to some minimum value $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_f$. The clays are no longer highly hydrated ($h < 3$ ml/gm), and rapid sedimentation of the aggregated clay occurs.

$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_f$ varies with C according to the modified Simha relation (7), (8).

$$(\eta_{sp}/C)_f = [\eta]_f + k_{f_1} C + k_{f_2} C^2 . \qquad [1]$$

$[\eta]_f$ is the intrinsic viscosity; and according to Schulz and Blaschke (6),

$$k_{f_1} = k'[\eta]_f^2; \quad k_{f_2} = k''[\eta]_f^3 ,$$

where k', k'' represent the particle-particle interaction of unit dissymmetry.

C values are expressed in terms of gms dry clay mineral per ml of sol. Whereas the values of k', k'' are markedly reduced on addition of electrolyte, the intrinsic viscosity may be increased to a certain extent.

No thixotropic behaviour is observed in the flocculated systems, and the yield strength $(S_\infty)_f$ decreases to an even greater extent than does $(\overline{\eta_{sp}})_f$.

S_∞ now varies directly with $\overline{\eta}_{sp}$ as in aggregated calcium montmorillonite clays (6).

II. The Addition of Simple Electrolyte to Prehydrated Sols

Previous workers have reported the coagulation of prehydrated sols by all simple

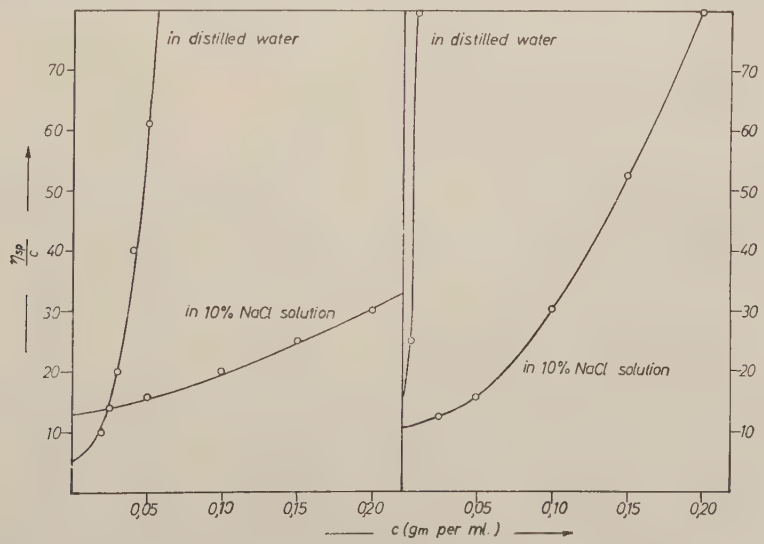


Fig. 1. Dispersion of clays in electrolyte solution. Variation of specific viscosity with sol concentration

electrolytes (1), (9), (10), (11); trivalent cations are the most effective. The coagulation may also be modified by anions; while the cation may also replace the exchangeable Na^+, H^+, or Ca^{++} ions generally present in the base-exchange positions, and cause further complicating effects (6). In this work, we discuss studies on the coagulation of Wyoming bentonite and hectorite by sodium chloride; the main effects are here due to the sodium cation. Similar results have been obtained with other mono and divalent cations.

a) Viscosity

Rapid coagulation with appreciable rise in viscosity and yield stress is observed after addition of some minimum concentration ($\bar{C}_F$) of flocculant (9), (10).

With increasing flocculant concentration, the viscosity rises rapidly to some optimum value at high concentrations; and the following relation is observed between $\Delta \frac{\eta_{sp}}{C}$, the increase in specific viscosity, and $\bar{C}_F$, the electrolyte concentration,

$$\Delta \frac{\eta_{sp}}{C} = F\left(\frac{C_F - \bar{C}_F}{C}\right)^m. \qquad [2]$$

$\left(\frac{C_F - \bar{C}_F}{C}\right)$ represents the excess flocculant concentration expressed in terms of sol concentration (C): F, m are constants.

m is generally less than unity, while F rises rapidly with rise in sol concentration.

We have compared the effects of a particular electrolyte on sols of varying concentration, by plotting values of $\frac{\Delta\eta_{sp/C}}{(\eta_{sp/C})_0}$ against $\left(\frac{C_F - \bar{C}_F}{C}\right)$, where $(\eta_{sp/C})_0$ is the specific viscosity at $C_F = \bar{C}_F$, i.e. at $(C_F - \bar{C}_F)/C = 0$.

Typical results for Wyoming bentonite systems coagulated by sodium chloride are presented in Fig. 2A and Fig. 2B. It is seen that similar optimum values are reached at any sol concentration for both hetero-coagulated and peptised systems.

Coagulation ratios

We have called the values of $\frac{C_F}{C}$ for any particular system the coagulation ratio; these values may be generally determined by estimation of the point of inflexion in the graphs of $\frac{\eta_{sp}}{C}$ plotted against C_F.

Typical results for Wyoming bentonite and hectorite systems are presented in table 1.

It is seen that the coagulation ratios decrease rapidly with rise in sol concentration, and are very low in value for sols of the needle-shaped hectorite particles.

The coagulation ratios are appreciably higher for systems of clays dispersed in solutions of a 'peptiser' such as 'Calgon' (sodium hexametaphosphate); but at high sol concentrations, these systems also show some 'heterocoagulation' (6), and the coagulation ratios then show a definite decrease in such systems also. This effect has been previously noted by van Opheln (5).

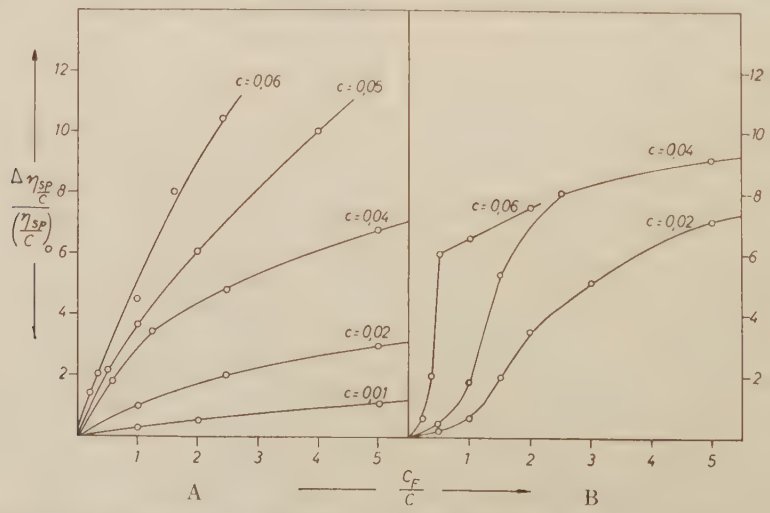


Fig. 2. Coagulation of prehydrated sols by sodium chloride. Variation of specific viscosity with flocculant sol concentration ratio

Table 1

Rapid Coagulation by Sodium Chloride, etc.
Coagulation ratios (expressed as me/100 gm)

A. Wyoming Bentonite

	Dispersed in sodium carbonate solution ($p_H = 8.5$)		Dispersed in 10% Calgon solution (by weight of clay)	
	Sodium	Chloride 'Cetab'	Sodium	Chloride 'Cetab'
$C = 0.005$ gm/ml	—	60	—	—
0.010	425	41	6800	90
0.015	—	32	—	—
0.020	170	27	2700	90
0.030	68	20	1700	90
0.040	22	17	1100	90
0.060	10	15	425	90
0.080	8	13	170	85
0.100	6	11	85	80
B. Hectorite				
$C = 0.005$ gm/ml	—	—	—	100
0.010	85	60	5100	100
0.015	—	37	—	95
0.020	25	16	3600	95
0.025	—	10	—	90
0.030	8	8	1870	85
0.040	3	6	1020	80
0.060	2	4	400	70
0.080	1.5	7	—	—

Variation of Specific Viscosity with Sol Concentration

The mechanism of the coagulation process has been studied by following the variation of specific viscosity with sol concentration, at different excess flocculant concentrations.

$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_F$, the value of $\frac{\eta_{sp}}{C}$ at any flocculant concentration C_F, varies with C, according to the relation,

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_F = [\eta]_F + K_{F1}C + K_{F2}C^2. \qquad [3]$$

Table 2

Rapid Coagulation by Sodium Chloride Variation in $[\eta]_F$ E C.

$\frac{(C_F - \overline{C}_F)}{C}$	$[\eta]_F$	K_F	$k'_F = K_F/[\eta]_F^2$
A. Wyoming Bentonite suspensions ($p_H = 7.0$)			
0 me/100 gms	2.5	300	60.0
850	15	1,200	5.3
1,700	40	2,500	1.6
3,400	70	4,000	0.8
8,500	200	8,000	0.2
17,000	500	9,000	0.04
B. Hectorite suspensions ($p_H = 7.0$)			
0 me/100 gm	10	1,000	10.0
34	15	1,500	6.7
85	35	3,000	2.9
170	60	4,500	1.0
255	160	9,000	0.36
340	280	15,000	0.19
425	450	20,000	0.10

As in our previous work (6),

$$K_{F1} = k'_F[\eta]_F^2$$
$$K_{F2} = k''_F[\eta]_F^3;$$

where k'_F, k''_F are constants that measure the particle-particle interaction at different electrolyte additions.

The variations in $[\eta]_F$ etc. for the systems examined are presented in table 2.

The $[\eta]_F$ and K_F values rise to very high values, with increasing concentration, of added electrolyte, but the k'_F values fall markedly with the rise in ionic strength of the systems.

b) Yield stress

The rapidly coagulated systems 'set' to gels of very high mechanical strength within one minute of removing the applied shearing stress: i. e. the rate of gelation, k_G (6) is greater than 0.05, even for dilute sols.

As in the previous work (6) we have followed S_∞ as a function of the factor η_{sp}.

(In the more concentrated sodium montmorillonite sols, $\overline{\eta}_{sp} = (\eta_{sp} - C[\eta])$ measures the contribution of the interparticle attraction to specific viscosity.)

S_∞ now varies directly as $\overline{\eta}_{sp}$ over a very wide range of $\overline{\eta}_{sp}$ values; and $S_\infty = g'\overline{\eta}_{sp}$. (Refer to figs. 3.)

In both Wyoming bentonite and hectorite systems, there is little variation in g' values, over a range of electrolyte concentrations (0,01 to 20 gm per 100 ml), and for a tenfold increase in the intrinsic viscosity, $[\eta]$.

c) Dissymmetry

Values of the dissymmetry coefficients, 'p', have been estimated from the intrinsic viscosities, using Simha's relation; and followed as a function of $\frac{C_F}{C}$. Some typical results are presented in fig. 4.

Beyond the coagulation ratio, p rises rapidly with C_F, to an optimum value of about 40. The increase in dissymmetry per unit concentration of electrolyte is greatest for hectorite.

Table 3

Particle Size of Clay' Aggregates'. In Sodium Chloride Coagulated Sols

	1% Hectorite		2% Wyoming Bentonite	
	d_p	d_{GM}	d_p	d_{GM}
No addition	0.50	0.50	0.10	0.10
43 me/100 g Na^+	1.55	1.5	0.12	0.12
85	1.80	1.6	0.15	0.14
170	3.3	2.0	0.20	0.20
425	5.0	2.2	0.30	0.28
850	10	2.5	0.50	0.32
1700	10	2.5	0.72	0.36
4250	10	2.5	1.0	0.42
8500	—	—	2.0	0.54
17000	—	—	6.0	0.70

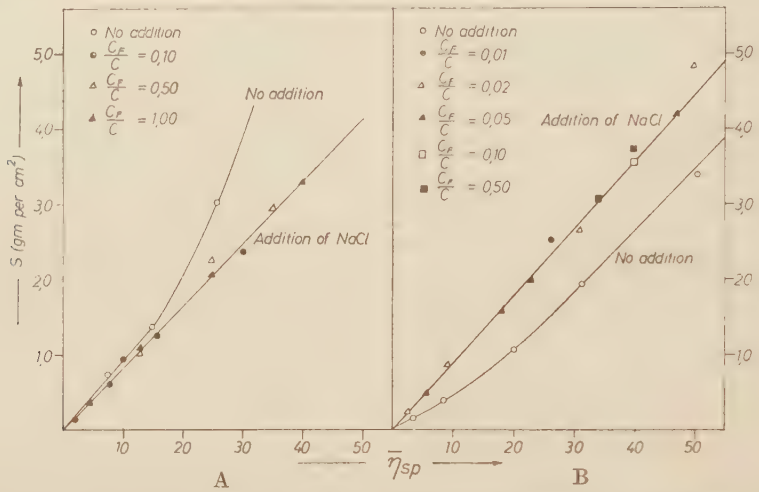


Fig. 3. Coagulation of prehydrated sols by sodium chloride. Variation of yield stress (S) with specific viscosity term $\overline{\eta}_{sp}$

The sharp rise in $[\eta]$ demonstrates an aggregation of the clay particles that has lead to increase in the overall length to thickness ratio. The mean diameter, d_{GM} (as determined from sedimentation experiments), indeed rises accordingly. The mean diameters d_p estimated from the dissymmetry (7), have been compared with those for d_{GM} for typical systems, and typical results presented in table 3.

The d_p values from viscosity data are similar to those determined directly, up to high electrolyte concentration. At $C_F >$ 500 me NaCl per 100 gm, however, dehydration effects must reduce the thickness of the solvated montmorillonite platelets, with a corresponding rise in d_p values.

d) Solvation

The sedimentation volumes of the clay micelles in the flocculated sols are generally identical to those observed in the absence of coagulant (6): a decrease in the solvation as determined by this method is only observed after addition of very high concentrations of sodium chloride, i.e. > 1000 me/100 gm.

III. The Addition of Long-Chain Amine Salts to Prehydrated Sols

We have further studied the effect of addition of the long-chain cetyl trimethyl ammonium cation to the clay systems discussed above.

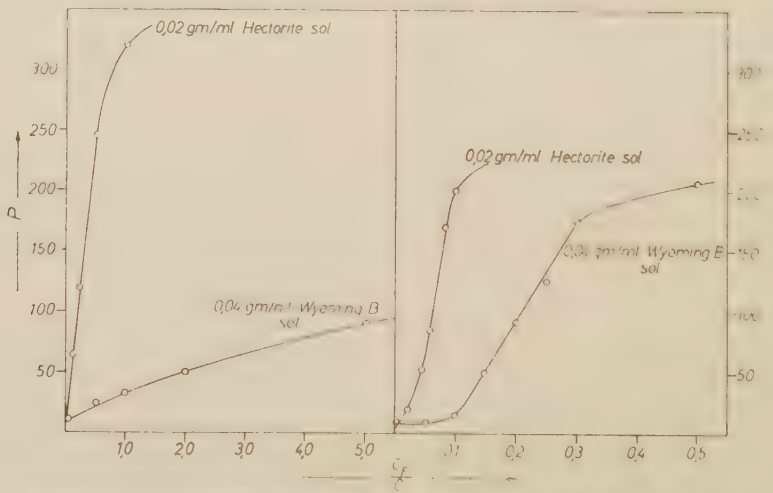


Fig. 4. Coagulation of prehydrated sols. Variation of dissymmetry (p) with flocculant-sol concentration ratio

Similar coagulation effects are observed as with the simple metal cation. The detergent cation, however, will neutralise its equivalent of surface negative charge (12), (14); and the results obtained are therefore of special significance, since they allow an estimation of the free overall negative charge on the heterocoagulated structure, before the addition of coagulant.

a) Viscosity.

As for the addition of sodium chloride, rapid coagulation occurs after addition of some minimum concentration of flocculant; and $\frac{\Delta \eta_{sp}}{C}$ varies with $\frac{(C_F - \overline{C}_F)}{C}$ as in equation [2]. The results for the coagulation ratios $\overline{C}_F/C$ are presented in table 1.

For all the systems dispersed in 'Calgon' and other polyphosphates (at sol concentration $C = 0.01$ to 0.10 gm/ml), we have indeed observed that $\overline{C}_F$ now corresponds to 0.85–0.95 of the base-exchange capacity (B), i. e. rapid coagulation only occurs with non-heterocoagulated systems, after practically complete neutralisation of the surface negative charge.

At any sol concentration, the degree of heterocoagulation, R, may be expressed in terms of the coagulation ratio and base exchange capacity; and R will equal $\frac{\overline{C}_F/C}{B}$.

Table 4

Variation in $[\eta]$ etc. On Addition of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

$\frac{C_F - \overline{C}_F}{C}$	$[\eta]_F$	K_{F1}	$k'_F = K_{F1}/[\eta]_F^2$
A. Wyoming Bentonite ($p_H = 7$)			
0 me/100 gm	2.5	300	75
33	10	1500	15
50	70	10000	20
67	200	27000	0.67
83	350	25000	0.21
100	650	26000	0.07
B. Hectorite ($p_H = 7$)			
0 me/100 gm.	10	1000	10
6	15	1500	7
13	100	9000	0.9
20	180	12000	0.3
23	350	17000	0.16
26	520	18000	0.07
30	680	20000	0.05
33	800	20000	0.03

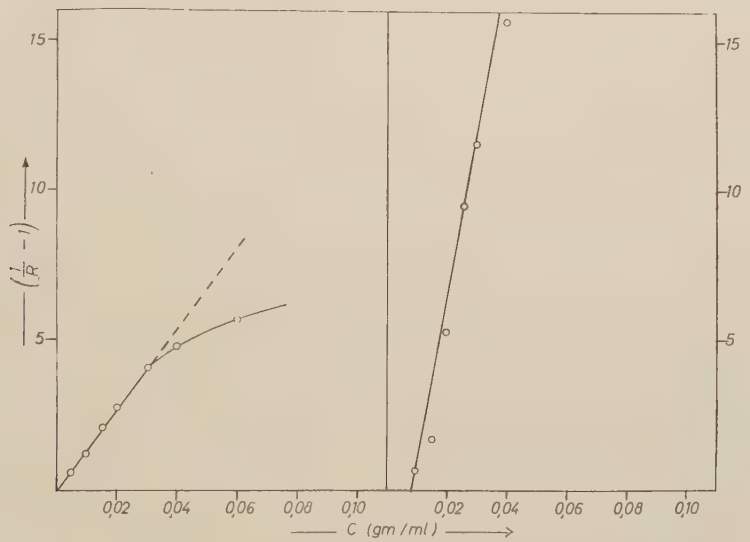


Fig. 5. Coagulation of prehydrated sols by 'Cetab'. Variation of degree of 'heterocoagulation' with sol concentration

In fig. 5 we have plotted values of $[(1/R) - 1]$ against C.

It is seen that at lower solids contents ($C < 0.04$ gm/ml), R varies with C according to the relation,

$$\frac{1}{R} = (1 + \alpha C). \qquad [4]$$

The variation in $[\eta]$ etc. values with coagulant concentrations at $C_F > \overline{C}_C$ are presented in table 4 (cf. Equation 3).

As with the sodium chloride addition, $[\eta]_F$ and K_{F1} increase to very high values, but k'_F falls appreciably.

The addition of 'Cetab' at $\frac{C_F}{C} > 0.9\ B$ to the Calgon dispersed systems also leads to the same rapid rise in viscosity, observed in the heterocoagulated systems at $C_F > \overline{C}_F$.

b) Yield Stress

As with the sodium chloride coagulated systems, S_∞ varies directly with $\overline{\eta_{sp}}$ over a wide range of C_F and $[\eta]$ values. (Refer to fig. 3B).

c) Dissymmetry

The results for addition of 'Cetab' are similar to those presented in table 3 for sodium chloride. Despite the lyophobic character of the long-chain cation, enhanced anisometry due to dehydration effects is only evident after addition of coagulant at concentrations greater than 0.70 to 0.80 B,

i. e. several times the actual coagulation ratios, and at > 50 per cent neutralisation of the surface charge.

d) Solvation

The actual dehydration effects as measured by sedimentation volumes are indeed similar to those obtained with sodium chloride.

B) Syneresis

The highly anisometric aggregations that form on coagulation may in turn associate further to form large 'flocs' that entrap appreciable amounts of dilute sol, and reach a size of 10–30 μ. These flocs settle rapidly, and appreciable syneresis occurs. Some results for minimum $\frac{C_F}{C}$ ratios that lead to formation of such 'visible flocculation' on addition of sodium chloride, are presented in table 5.

The concentration of electrolyte required to cause syneresis decreases rapidly with sol concentration; and varies inversely with both the anisometry and average size of the dispersed clay particles. The highly aggregated calcium clays show very low stability.

Discussion

1. Coagulation

Unsolvated systems

On dispersion in concentrated electrolyte solutions, the clay particles still remain highly aggregated (with a thickness of 20 to 50 μ), and development of appreciable viscosity and yield stress will not occur except at high solids content. The stability of such 'suspensions' is very low, as the protective layer of orientated water molecules that prevent close contact is lacking. The dissymmetry is now determined by the particle thickness – surface diameter ratio (12).

Solvated systems

The $\Delta\eta_{sp}/(C - C_F)$ curves follow the S form described by earlier workers, for the variation in surface potential with coagulant concentration (10), (11). Rapid coagulation follows the addition of a definite concentration ($\overline{C}_F$) of cation, that reduces the negative potential to below some minimum value necessary for sol stability (13). Because of the appreciable solvation, high concentrations of univalent cation are generally required for this reduction of surface potential.

As the repulsive forces between the solvated platelets are reduced the protective 'hull' of water molecules prevents the face to face aggregation that occurs in the unsolvated systems. Edge to edge aggregation parallel to the plate surface now occurs.

With further reduction in surface potential, a two-dimensional highly asymmetrical structure is built up by orientation of chains of platelets parallel to one another, and at very close inter-plate separation. The intrinsic viscosity rises correspondingly to values between 500 and 1000, i. e. to dissymmetry (p) values of 100 to 200, and to 'chain lengths' of 0.2 to 0.4 micron. The increase in dissymmetry is most marked in the hectorite sols. The plate to plate aggregation is not

Table 5

Syneresis of Sodium Montmorillonite Sols

$\frac{C_F}{C}$ Ratios for Complete 'Salting Out'

A. Variation in Anisometry of the Dispersed Clay Particles

	Wyoming Bentonite	Hectorite
C = 0.01 gm/ml	> 35,000 me/100 gm	17,000 me/100 gm.
0.02	26,000	4,300
0.03	13,600	170
0.04	10,200	70
0.05	6,800	17
0.06	4,300	< 10
0.08	1,700	< 10
0.10	1,000	< 10

B. Variation in Exchangeable Sodium Content

	5 me Na/100 gm.	25 me Na/100 gm.	80 me Na/100 gm.
C = 0.05 gm/ml	270 me Na/100 gm.	5440 me Na/100 gm.	6800 me Na/100 gm.
0.10	68	1700	1000
0.15	34	680	200
0.20	17	170	—

apparently dependent on the plate edge charges, since similar final dissymmetry values are observed with the sols prepared in distilled water, as with those dispersed in Calgon, etc. solutions.

At electrolyte concentrations that correspond to about fifty per cent neutralisation of the surface charge, increasing dehydration may lead to an overall decrease in plate thickness, and apparently enhanced dissymmetry values, as compared with those estimated from sedimentation data.

Although coagulation by electrolyte leads to marked increase in $[\eta]$ values, the high ionic strength reduces the electrostatic interaction per unit dissymmetry – i. e. the k' values. This effect has been discussed in our earlier work (6).

Heterocoagulation and Stacking

Since cationic surface active agents neutralise their equivalent of the surface negative charge on the montmorillonite platelets (14), the coagulation ratios for such coagulants as 'Cetab' will measure the free overall negative charge on the surface of any particular heterocoagulation structure. The coagulation ratio for Cetab indeed falls from about 80–90 per cent of the B.E.C. at very low sol concentrations to very low values in the more concentrated sols. The degree of heterocoagulation as measured by R $\left(= \frac{C_F/C}{B}\right)$ is greatest for systems of long lath-like particles such as are found in Hectorite sols; while addition of polyphosphates may completely eliminate the heterocoagulation in dilute sols for which $\frac{C_F}{C}$ now equals B.

This problem will be analysed in detail in a later work, and in this paper we shall consider only the most simple model (or scheme) for the stacking in heterocoagulated systems that would lead to the results presented in table 1, etc.

We propose that the plates are stacked in a cubic framework of an average of $\bar{n}$ plates (or needles) per single end plate, that 'locks' the structure into position.

The total charge on all the sides of these $(n + 2)$ plates will equal $2(n + 2)\,B$ – while the net charge on the outside of this "shell" will be only $4\,B$ –

Whence

$$R = 4\,B/(2n + 4)B = 2/(n + 2)$$

and

$$n = 2\,\frac{(1 - R)}{R}\,. \qquad [6]$$

From relation [6], we may calculate the values of n from the data of table 1. We see that for Wyoming bentonite n rises from 2 in 0.01 gm/100 ml sols to 14 in 0.12 gm/100 ml sols: while for hectorite n increases to 64 in 0.08 gm/100 ml sols.

As a first approximation the interparticle separation $\bar{d}$ varies as $1/C$ while $n \sim 1/\bar{d}$ i. e.

$$n = KC = 2\,\frac{(1 - R)}{R}\,;$$

and we may expect that

$$\frac{1}{R} = \left(\frac{K'C}{2} + 1\right),$$

where K, K' are constants.

Such a relation has indeed been observed experimentally between R and c.

2. The Yield Stress of Coagulated Sols

Very high mechanical strengths are developed by the rapidly coagulated sols, on removal of applied shear. Although the van der Waal's attractive force per unit area of parallel chains is low when compared with the electrostatic attractive forces involved in edge to face heterocoagulation, the high area of 'contact' and the small separation of these parallel chains may lead to very high overall interparticle attraction per unit concentration of solute Cf (17). The values of K_1, K_2 indeed reach very high values, and $\overline{\eta_{sp}}$ is increased at all sol concentrations on addition of electrolyte.

The variation in yield stress, S_∞, with the factor $\overline{\eta_{sp}}$ will now be similar to that observed in non-heterocoagulated systems (6), (15), and indeed, S_∞ is now directly related to $\overline{\eta_{sp}}$ rather than to $\overline{\eta_{sp}}^2$ as in the heterocoagulated systems.

Contrary to the observations of van Opheln (13), the rate of gelation is now very rapid even at low sol concentrations, since no definite orientation of groups of platelets is required.

3. The Contribution of Solvation Effects to Viscosity Changes

As we have shown in an earlier work (6), the effect of immobilisation of solvent – due to hydration of the montmorillonite plates – although definite, is relatively small, except at high sol concentrations, in the non-coagulated system. The present work clearly

demonstrates that dehydration effects only become significant in coagulated systems at flocculant concentrations far in excess of those leading to rapid coagulation: this is so even for the addition of highly lyophobic cations. Our results thus confirm those of van Opheln (4), and clearly demonstrate the incorrect character of Slabaugh's postulates (3). Only after neutralisation of over half the montmorillonite plate surface charge, may dehydration become more significant especially in systems of higher solids content.

Since networks of long chains predominate, in these systems, however, 'reentrapment' of water may become a more important feature.

At very high flocculant concentrations the syneresis phenomena will in their turn predominate. The electrolyte concentration required to cause rapid syneresis from a suspension of flocs of 10 to 30 micron size falls rapidly with sol concentration, i. e. with the decrease in apparent viscosity of the solution through which the flocs must settle (16). For sols of any particular solids content, the C_F/C ratio for rapid syneresis is in turn determined by the anisometry of the primary clay particle.

Acknowledgements

The contents of this paper are based on work carried out at the Clay Development Laboratory of F. W. Berk & Co., Ltd., over the period 1953–55. I wish to acknowledge my thanks to that Company for permission to publish this work.

Summary

1) The rheological data confirms quantitatively van Opheln's hypothesis that coagulation leads to edge to edge aggregation of the montmorillonite platelets to form highly anisometric structures, with high overall van der Waals's attraction between adjacent 'chains'.

Dispersion in polyphosphate renders the systems more stable to flocculating cations, since higher concentrations are required to neutralise the enhanced surface charge.

2) Dehydration effects only become appreciable after addition of very high electrolyte concentrations.

Zusammenfassung

1. Die rheologischen Daten bestätigen quantitativ die Hypothese von van Opheln, daß die Koagulation von Montmorillonitplättchen zu einer Kante-zu-Kante-Aggregation führt, bei der hochanisodiametrische Strukturen mit großer weitreichender van der Waals-Anziehung zwischen benachbarten „Ketten" entstehen.

Die Dispersion von Polyphosphat läßt die Systeme gegenüber flockenden Kationen stabiler werden, da höhere Konzentrationen erforderlich sind, um die erhöhte Oberflächenladung zu neutralisieren.

2. Dehydrationseffekte werden nur wesentlich nach Zufügung von sehr hohen Elektrolytkonzentrationen.

References

1A) Hauser, H. E. and V. Le Beau, J. Phys. Chem. **42**, 1031 (1938); do. **43**, 1039 (1939); do. **54**, 54 (1941).

1B) Hauser, H. E. and C. E. Reed, J. Phys. Chem. **40**, 1169 (1936); do. **41**, 91 (1937).

2) Marshall, C. E., J. Soc. Chem. Ind. **50**, 444 (1931); Soil Sci. Soc. Arm. Proc. **4**, 100 (1939); J. Phys. Chem. **45**, 81 (1941).

3) Slabaugh, W. H. and J. L. Culbertson, J. Phys. Chem. **54**, 1131 (1950).

4) Van Opheln, H., Disc. Faraday Soc. **11**, 82 (1951).

5) Van Opheln, H., Rec. Trav. Chim. **69**, 1308. 1313 (1950).

6) Packter, A., Kolloid-Z. **149**, 109 (1956); Kolloid-Z. **150**, 60 (1957).

7) Simha, J., J. Colloid Sci. **5**, 386 (1950).

8) Schulz, G. V. and F. J. Blaschke, Z. Physik. Chem. B **50**, 305 (1941).

9) Wegner, G., Kolloid-Z., **36**, 341 (1925).

10) Gallay, R., Kolloid-Beih. **21**, 431 (1925).

11) Tuorilla, P., Kolloid-Beih. **27**, 44 (1928).

12) Packter, A. (Unpublished 1956).

13) Van Opheln, H., Private communication 1956.

14) Jordan, J. W., American Mineralogy, **33**, 598 (1948).

15) Vold, M. S., J. Colloid Sci. **9**, 45 (1954).

16) Egolf, C. B. and W. L. McCabe, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **33**, 620 (1937).

17) Verwey, E. J. W. and T. Th. G. Overbeek, Trans. Faraday Soc. **42B**, 117 (1946).

Buchbesprechungen

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von H. Ulich-Karlsruhe. 9. Auflage von W. Jost-Göttingen. XVI, 357 Seiten mit 103 Abbildungen (Darmstadt 1956, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag.) Preis: geb. DM 18,—.

Die Tatsache, daß seit den ersten Erscheinungen der Neubearbeitung des Lehrbuches von H. Ulich durch W. Jost (s. Rezension Kolloid-Z. **143**, 38, 1955) nun außer einer 8. hiermit schon die 9. Auflage vorliegt, zeigt, daß das Buch keiner Empfehlung mehr bedarf.

Bis auf wenige kleine Änderungen vornehmlich in den ersten Kapiteln entspricht es der 8. Auflage. Dem Verlag gebührt Dank und Anerkennung für die hervorragende Ausstattung bei einem auch für den Studenten leicht tragbaren Preis.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Determination of Organic Compounds (Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen). Von K. G. Stone-Michigan State University. V, 233 Seiten mit 18 Abbildungen und 17 Tabellen (New York 1956, McGraw-Hill Book Co.). Preis: geb. $ 5.—.

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen stellt einen wich-

tigen Zweig der chemischen Ausbildung dar. Das vorliegende Buch gibt eine Einführung in die qualitative organische Analyse und dient als guter Leitfaden für die quantitative Bestimmung organischer Substanzen auf Grund ihrer funktionellen Gruppen im Molekül. In 10 Kapiteln werden die wichtigsten funktionellen organischen Gruppen besprochen und die verschiedenen Methoden zu ihrer eindeutigen Identifizierung ausführlich beschrieben. Dabei werden vor allem neben den klassischen präparativen Methoden für die Gewinnung charakteristischer Derivate auch einige physikalische Methoden, wie die Kolorimetrie oder die Potentiometrie bzw. die ampèrometrische Titrationsmethode, zur direkten Gehaltsbestimmung herangezogen. Besonders wichtig und sinnvoll ist die jedem Kapitel angeschlossene Sammlung von Problemstellungen, die den Studenten oder sonstigen Interessenten zur Lösung der in der Praxis häufig vorkommenden Probleme anregen. Das Buch gibt aber keine Anleitung zu einem qualitativen Trennungsgang organischer Stoffgemische an, wie er etwa in dem von H. Staudinger und W. Kern für den Gebrauch an deutschen chemischen Instituten ausgearbeiteten Leitfaden für die qualitative organische Analyse enthalten ist. Für die analytische Bestimmung komplizierter Stoffgemische ist man zusätzlich auf andere Werke, wie etwa den Shriner-Fuson-Curtin, angewiesen. Das Buch hat vor allem als Leitfaden in die quantitative organische Analyse seine Bedeutung und gibt eine Fülle von exakt ausgearbeiteten Beispielen für die quantitative Bestimmung von einheitlichen Substanzen auf Grund ihrer funktionellen Gruppen.

W. Ried (Frankfurt a. M.)

Halbleiterprobleme, Band III. Herausgegeben von W. Schottky-Erlangen. VIII, 280 Seiten mit 75 Abbildungen (Braunschweig 1956, Fr. Vieweg & Sohn). Preis: geb. DM 36,80.

Über den dritten Band der „Halbleiterprobleme" Neues zu sagen, ist kaum möglich, ohne zu wiederholen, was über die ersten Bände dieses Werkes [(Kolloid-Z. **152**, 151; **153**, 181 1957)] gesagt worden wäre. Wieder hat der Herausgeber viel mehr kommentiert, ergänzt, diskutiert und Lichter aufgesetzt als „herausgegeben". Wieder hat man den Eindruck ungewöhnlicher Zusammenarbeit zwischen ihm und seinen Autoren. Inhaltlich ist der vorliegende Band allerdings so „neu", daß seine Lektüre manchen Leser aufregen wird.

Das systematische, alle erschienenen Bände umfassende Register ist ergänzt worden; an dem Vergleich des jetzigen Registers mit den früheren in Band II und I kann man auch den Erfolg des programmatischen Teils der Arbeit des Herausgebers verfolgen: die „weißen Stellen", die Programmpunkte, die noch nicht behandelt wurden, sind in der Minderzahl; unter den Hauptgruppen fehlt nur noch die Gruppe Volumeffekte in Halbleitern bei Korpuskulareinstrahlung, in der aber auch bekanntlich zahlreiche Sonderfragen aufgeworfen werden. – Die behandelten speziellen Themen sind: Befreiung von Elektronen aus Valenzband und Störstellen durch Feld und Stoß (W. Franz und L. Tewordt); Assoziation und Wechselwirkung von Störstellen in Ionenkristallen und Halbleitern (J. Teltow); Der *p-n*-Photoeffekt (R. Wiesner); Die Eigenschaften der Oberfläche von Germanium und Silizium (H.-U. Harten und W. Schultz); Electron and Ion Motion in Oxide Cathodes (L. S. (Nergaard); Siliziumkarbid, Eigenschaften und Anwendung als Material für spannungsabhängige Widerstände (K. Zückler); Ionenschwingungsprobleme bei Übergängen lokalisierter Elektronen in Halbleitern (H. J. G. Meyer).

Das Buch bedarf keiner Empfehlung.

P. Brauer (Freiburg i. Br.)

Ultrahochfrequenz-Generatoren mit Trioden und Tetroden. Von M. S. Neimann-Moskau. Übersetzt und ergänzt von P. Neidhardt-Berlin. 402 Seiten mit 288 Abbildungen (Berlin 1956, Verlag Technik). Ohne Preisangabe.

Nach einem kurzen historischen Überblick über die Entwicklung gittergesteuerter UHF-Generatoren in der Sowjetunion werden im ersten Teil ausführlich die elektronischen Vorgänge in den einzelnen Teilräumen von Elektronenröhren bei Höchstfrequenz und die Abhängigkeiten von den Konstruktions- und Betriebsdaten untersucht und beschrieben. Der zweite Hauptteil behandelt die Konstruktion und Berechnung der verschiedenen schwingungsfähigen Systeme, LC-Kreise, Hohlraumresonatoren und deren Abarten und Abstimmeinheiten, sowie Probleme der Kopplung und Anpassung dieser Resonatoren an die Senderöhre.

Die mathematischen Formulierungen und die Konstruktionsbeschreibungen werden durch zahlreiche graphische Darstellungen, Skizzen und Photographien anschaulich ergänzt. Auch wird stets durch Beispiele und Einsetzen von technisch realisierbaren Konstruktionswerten in die Formeln gezeigt, wo die Grenzen der abgeleiteten Beziehungen liegen und welche Wechselwirkungen mit anderen Größen bestehen. Dadurch ergibt sich eine anschauliche und leicht lesbare Darstellung der Grundlagen der UHF-Erzeugung.

Leider wurde die beachtliche Weiterentwicklung dieses Gebietes seit 1948, besonders die des Auslands, nicht oder nur knapp berücksichtigt, da das russische Original schon 1949 erschienen ist und auch der Übersetzer nur die Entwicklung und Literatur bis 1953 (Konstruktion von Metallkeramikröhren, einige Meßsender sowie Berechnung und Ausführung von Schmetterlingskreisen) ergänzte. Hierbei wäre eine Beschränkung der Photographien, die die als Labormuster konstruierten Geräte von allen Seiten zeigen, z. B. zu Gunsten der Weiterführung des Literaturverzeichnisses am Platz gewesen.

Trotz dieses Mangels ist das Erscheinen des vorliegenden Buches wegen der klaren und anschaulichen Darstellung der Grundlagen und des Interesses, das gerade die UHF-Erzeugung mit gittergesteuerten Röhren in der Meßtechnik wegen der Möglichkeit der großen Frequenzvariation besitzt, zu begrüßen. Ad. Engelter (Marburg/Lahn)

Grundlagen der Wissenschaft und Technologie des Kautschuks. Von J. Le Bras-Paris. 386 Seiten mit 213 Abbildungen (Stuttgart 1956, Berliner Union GmbH.). Preis: geb. DM 35,—.

Kautschuk, künstlicher und natürlicher, ist ein heute unentbehrlicher Werkstoff. Wie über die anderen Werkstoffe besteht ein allgemeineres Bedürfnis dafür, nicht nur die Eigenschaften dieses Werkstoffes genauer zu kennen, sondern auch über Verarbeitungsmöglichkeiten, Formgebung usw. Näheres zu wissen. Zu diesem Zweck gibt es zwar einige Fachbücher, teilweise in Handbuchform (Memmler). Über das Molekulartheoretische, die Chemie und die Physik, über die elastischen und Fließeigenschaften, findet man in der einschlägigen

Hochpolymeren-Literatur gute Zusammenfassungen. Es ist jedoch erfreulich, daß mit dem vorliegenden Buch nun eine umfassende und derart vielseitige, dabei einfach und klar geschriebene Darstellung als Grundriß, als eine Art Manual für den Kautschuk, und zwar als eines mit dem neuesten Stand der Erkenntnis, aus der Feder eines ersten Sachkenners vorliegt.

J. Le Bras als wissenschaftlicher Leiter der französischen Forschungsinstitute hat auf Grund von Vorlesungen und Unterrichtskursen mit Unterstützung seines Mitarbeiterstabes hier ein Buch geschaffen – übersetzt und bearbeitet von Detlev Schmidt – in dem man sich über alle wichtigen Probleme informieren kann.

Nach einer allgemeinen Einleitung über das Historische, Wirtschaftliche und Wissenschaftliche folgt die Beschreibung der Kautschukgewinnung in den Plantagen. Der dritte Abschnitt behandelt die Latex, der vierte die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks. Es folgen Abschnitte über Struktur und chemische Eigenschaften des Naturkautschuks, über die Vulkanisation, die Zusatzstoffe und Rezepturen, die wichtigsten Verarbeitungsvorgänge. Weitere Abschnitte betreffen die direkte Verarbeitung der Latex, einiges Theoretische zur Kautschukchemie, die synthetischen Kautschukarten, analytische Kontrolle und technische Prüfmethodik. Die letzten Abschnitte sind dem Hartgummi, dem Regenerat und Kautschukderivaten gewidmet. Ein Abschnitt über die Anwendung des Kautschuks beschließt das Buch.

Die knappe und klare Darstellungsweise, zusammen mit einem ausgezeichneten Register, erlaubt rasches Nachschlagen. Das Literaturverzeichnis, das keine Vollständigkeit beansprucht, liefert Hinweise für weitere spezielle Informationen (hierzu als Bemerkung: Kolloid-Zeitschrift nicht mit Berlin, sondern Darmstadt als Verlagsort). Der Inhalt entspricht dem neuesten Erkenntnisstand.

Das Buch sollte an allen Stellen, für deren Arbeit Werkstoffkenntnis wesentlich ist, zur Verfügung sein. Man kann es wärmstens empfehlen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Gummi und Kunststoffe. Von W. Späth-Ludstadt/Pfalz. (Beiträge zur Technologie der Hochpolymeren.) 250 Seiten mit 100 Abbildungen (Stuttgart 1956, A. W. Gentner Verlag). Preis: geb. DM 27,50.

Thema dieses Buches sind im wesentlichen die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen und Gummi. Vorausgehend hat sich der Verfasser in einem anderen Buch mit „Fließen und Kriechen der Metalle" befaßt. So ist es natürlich, daß er in starkem Maße Analogien des Verhaltens zwischen Kunststoffen und Metallen in den Vordergrund der Betrachtungen schiebt. Diese Tatsache entspricht einer Tendenz, die schon seit einigen Jahren besteht, aber selten bisher vom Rez. in dieser deutlichen Weise dargestellt gefunden wurde. Als Zweites an dem Buch fällt auf, daß thermischen Effekten bei Verformung besondere Bewertung zugesprochen wird. Auch hier greift der Verfasser vielerlei Gedanken auf, die in den letzten Jahren stärker diskutiert worden sind und deren Herausarbeitung wesentlich neue Gesichtspunkte bringen können.

So erregen die einführenden Betrachtungen mancherlei Erwartungen. Wenn dann im zweiten Abschnitt Modellvorstellungen eingeführt werden, so wird man diese neuen Modellversuche zunächst noch gern als anschauliche Erklärungen zur Kenntnis nehmen. Bald aber entsteht der Verdacht, daß diese Modellbetrachtungen überbewertet werden, die Möglichkeiten der Darstellung mit Modellen überbeansprucht werden. Deutlich wird dies im Abschnitt 3 bei der Erklärung der Hochelastizität. Neben heute gültigen Betrachtungen über die Kautschukelastizität wird als erstes die alte Zweiphasentheorie gemäß einer Darstellung von E. A. Hauser erwähnt, so daß man glauben könnte, der Verfasser betrachte diese Theorie noch als wesentlich diskussionswert. Die Modellversuche zur Kautschukelastizität – sehr typisch für eine Überbeanspruchung eines an sich vernünftigen Modells – zeigen dann, daß der Verfasser offensichtlich den Mechanismus der kautschukelastischen Rückstellkraft als entropieelastischer Wirkung noch nicht verstanden hat. Zum Beispiel sagt er: Nach Voraussetzung soll zu der Entknäuelung den Molekülfäden keine merkliche Kraft nötig sein; die einzelnen verknäuelten Fäden mögen sich also praktisch „widerstandslos" entknäueln lassen (S. 59). Bei der Bedeutung, die entropie-elastische Mechanismen für die Diskussionen des mechanischen Verhaltens von Kunststoffen und noch mehr von Gummi besitzen, ist diese Vorstellung der Theorie der Hochelastizität in einem Buch dieses Titels wohl kaum entschuldbar, so sehr auch die erstmalig ausgeprägte Betonung der Parallelen zu Metallen und der thermischen Effekte wie manches andere den Rez. von vornherein für das Buch eingenommen hatten.

Durchaus interessant sind Betrachtungen über „Zerstörung" und „Heilung" von Zusammenhaltsmechanismen bei mechanischer Verformung, obwohl hier der biologische Vergleich wiederum etwas zu weit geht. Dasselbe gilt dann später für die Modellbetrachtung zum Fließen zweiter Art.

Auf den bisher allein besprochenen einführenden Teil folgt als zweiter Teil ein mit „Durchführung und Auswertung mechanischer Belastungsversuche" überschriebener, als dritter „Die praktische Anwendung". Auch hier könnte man mancherlei für und mancherlei gegen die Art sagen, wie der Verfasser die Dinge behandelt.

Wer das Buch vornimmt, um erstmalig das mechanische Verhalten von Kunststoffen und Gummi kennenzulernen, wird auf diese Weise keine klaren Begriffe der Phänomene, insbesondere der wichtigsten Grunderscheinungen wie z. B. der mechanischen Relaxation gewinnen können. Wer dagegen als Kenner des Gebietes in dem Buch blättert, wird durch die Art der Zusammenstellung und die Erwähnung vieler Sonderphänomene sicher manche Anregungen für seine weiteren Arbeiten erhalten. Wie in ähnlichen Fällen ist jedoch die Gefahr nicht auszuschließen, daß derart mißverständliche Darstellungen über so grundlegende Begriffe bei Kunststoffen und Gummi wie die Entropie-Elastizität sich weiter verbreiten und in dieser falschen Form Anlaß zu falschen Arbeiten geben.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Literatur-Schnelldienst Kunststoffe. Herausgegeben vom Deutschen Kunststoffinstitut Darmstadt. [Erscheinungsweise: monatlich. Abonnementspreis pro Jahr DM 200,— für Nichtmitglieder, DM 80,— für Mitglieder der Forschungsgesellschaft Kunststoffe.] (Ab 1958 für Nichtmitglieder DM 250,— für Mitglieder DM 120,—)

Nach dem Erscheinen von nun mehr als zwei Jahrgängen des Literaturschnelldienstes läßt sich ohne wesentliche Einschränkungen sagen, daß hier

in bisher entbehrtes Hilfsmittel für alle am Kunststoff Interessierten vorliegt.

Die Mitarbeiter des Kunststoff-Institutes überwachen laufend über hundert Fachzeitschriften auf ihren Gehalt an Mitteilungen aus dem Kunststoff- und Kautschukgebiet. Der Reiz des Literaturschnelldienstes liegt in der Aktualität. Etwa zwei Monate nach Erscheinen der Originalarbeiten hat der Abonnent die Möglichkeit, sich an Hand der Referate im Schnelldienst zu unterrichten. Der Inhalt der Referate reicht in den meisten Fällen zur Orientierung völlig aus. Dies gilt für den ständigen Benutzer, der sich in einigen bestimmten Sektoren einen hohen Informationsstand sichern will.

Mühselig wird es, wenn sich ein Benutzer, z. B. anläßlich einer neuen Aufgabe, den Überblick über die Literatur eines ihm bisher ferner gelegenen Gegenstandes verschaffen will. Dann tröstet auch die Einordnung der Referate nach Schlagwörtern kaum, kann man doch im Jahr mit sechs- bis siebentausend Mitteilungen rechnen.

Die Referate sind sorgfältig in neun Hauptgruppen gegliedert: 1. Kunststoffe, Polymere, 2. Monomere und Ausgangsstoffe, 3. Chemische Verfahren, Hilfsstoffe, 4. Verarbeitung, Maschinen, Werkzeuge, 5. Halbfabrikate, Fertigerzeugnisse, 6. Eigenschaften, Prüfung, Meßverfahren, 7. Wissenschaftliche Untersuchung, 8. Anwendungen, 9. Allgemeines.

F. Krum (Marburg/Lahn)

Crystal Structures, Section IV (Kristallstrukturen, Ergänzungslieferung IV). Von R. W. G. Wyckoff-New York. 257 Seiten (lose Blätter) (New York 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis: $ 7.—.

Diese Ergänzungslieferung zu Band II des Werkes „Crystal Structures" von Wyckoff (vgl. die ausführliche Besprechung in Bd. **145** dieser Zeitschrift, S. 167, 1956) umfaßt die beiden Kapitel XI und XII. Sie behandeln die bisher ermittelten Kristallstrukturen der komplexen Halogenide, Sulfide und Oxyde sowie Thiosalze (Kap. XI) und Silikate (Ortho-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band- und Netzsilikate; Kap. XII). Wie die früher erschienenen Kapitel bestehen auch diese beiden jeweils aus den Teilen: Text, Tabellen und Bibliographie. Die ersten beiden Teile enthalten jeweils alle heute bekannten Strukturdaten der behandelten Substanzen. Die Bibliographie ist vollständig und reicht teilweise bis 1955. Während die in Kapitel XI behandelten Substanzen den Chemiker und Mineralogen interessieren, sind die in Kap. XII enthaltenen Silikate darüber hinaus für Bodenkunde, Geologie und Technik von großer Bedeutung.

E. Saur (Gießen)

Glass (Glas). Von G. O. Jones-London. VI, 119 Seiten mit 19 Abb. (London 1956, Methuen & Co., Ltd.). Preis: geb. 8s 6d.

Dieses kleine Bändchen im Oktavformat macht den Versuch, die physikalische Chemie des Glases in einfacher, aber klarer Sprache, die typisch für viele angelsächsische Autoren ist, darzustellen. Es will, angesichts der Tatsache, daß die Technologie des Glases einer empirischen Entwicklung folgte, „eine Brücke zwischen Glastechnologen und Physiker schlagen." Es will also kein Hand- oder Nachschlagebuch dieses Wissenschaftszweiges sein, was es seinem Umfang nach auch gar nicht sein kann. Nach einer kurzen Einführung beschränkt sich Verf. auf 5 ausgewählte Kapitel: 1. Strukturchemie des Glases. 2. Kristallisation und Stabilität von Glas in Bezug zur Struktur. 3. Eigenschaften des Glases in der Nähe der Transformationstemperatur. 4. Verhalten von Glas unter Spannung. 5. Eigenschaften der Metallionen im Glas. – Thermodynamische Betrachtungen in einfacher und allgemeiner Form nehmen einen verhältnismäßig breiten Raum ein; aber das Buch liest sich so leicht und fast mühelos, daß es vielen, die nicht die Möglichkeit haben, größere Werke oder die Spezialliteratur zu studieren, ein wertvoller und angenehmer Führer durch die Wissenschaft des Glases sein kann.

F. Gruner (Mettlach/Saar)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Davison, A. W.-Newark, Ohio, H. S. van Klooster, W. H. Bauer und G. J. Janz-New York: **Laboratory Manual of Physical Chemistry.** 4. Auflage. 264 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1956, John Wiley & Sons, Ltd.) Ringheftung. Preis: $ 4.75.

Griessbach, R.-Wolfen: **Austauschadsorption in Theorie und Praxis.** XIV, 450 Seiten mit 164 Abbildungen (Berlin 1957, Akademie-Verlag). Preis: geb. DM 58,—.

Pangonis, W. J., W. Heller und A. Jacobson-Detroit, Mich.: **Tables of Light Scattering Functions for Spherical Particles.** V, 116 Seiten (Detroit, Mich. 1957, Wayne State University Press). Ohne Preisangabe.

Schuler, M.-Göttingen: **Einführung in die Theorie der selbsttätigen Regler.** (Technisch-physikalische Monographien, Band 9.) X, 278 Seiten mit 175 Abbildungen (Leipzig 1956, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.). Preis: geb. DM 24,—.

Beispiele angewandter Forschung. Herausgegeben von der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V., München. 104 und 16 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (München 1957, Fraunhofer-Gesellschaft). Ohne Preisangabe.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Ito, K. (Scientific Res. Inst., Ltd., Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan). **Untersuchung der Mechanik der photoelastischen-plastischen Erscheinungen. I. Fließ- und Dehnungsbild von duktilen linearen Polymeren.** (J. Sci. Res. Inst., Tokyo **50**, 19–28, 1956.)

Das Fließverhalten von duktilen linearen Polymeren bei Zugbeanspruchung in einer oder zwei Dimensionen wurde durch Aufnahme der Dehnungsbilder am Beispiele von Zelluloidplättchen untersucht. Risse treten allgemein in hochpoly-

meren Festkörpern auf, und diese sind am Zelluloid deutlich zu beobachten. Ihre Verteilung ist unregelmäßig, wodurch ein bestimmtes Dehnungsbild in der 45°-Richtung zur Zugspannung auftritt, wenn die Dehnung bereits ziemlich stark ist. Eine Bohrung wurde als Modell für einen Riß benützt, und die hierbei erzielten Aufnahmen wurden mit den in der Versuchsreihe an Zelluloidplättchen gewonnenen verglichen. Wird die Differenz zwischen den hauptsächlichen Spannungen etwa 5 kg/mm² (Fließgrenze), dann tritt beim Zelluloid Fließen ein. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Kubo, K. (Scientific Res. Inst., Ltd., Komagome, Bunkyo-Ku, Tokyo, Japan). **Über die Intensität des durch kleine Teilchen gestreuten Lichtes.** (J. Sci. Res. Inst., Tokyo **50**, 10–18, 1956.)

Bei Untersuchung der Lichtstreuung in einem Medium, das kleine kugelförmige Teilchen enthält, lassen sich winkelmäßige Verteilung des gestreuten Lichtes, sowie die nach vorn und hinten gestreuten Lichtmengen in Abhängigkeit von der Konzentration der streuenden Teilchen erfassen. Zunächst ist die winkelmäßige Intensitätsverteilung von vielfach gestreutem Licht im Durchschnitt durch eine Reihe von Legendreschen Polynomen gegeben, deren Koeffizienten durch die Ordnungen der Streuung gegeben sind. Weiter läßt sich die Intensität der Gesamtmenge des gestreuten Lichtes durch eine lineare Kombination der obigen Reihe mit solchen Koeffizienten darstellen, die als Funktionen der Partikelkonzentration bestimmt sind. Außerdem sind diese Koeffizienten auch durch die sukzessive Berücksichtigung von Vor- und Rückwärtsstreuung bei Voraussetzung von Vielfachstreuung gegeben. Der sog. „Streuungsquerschnitt" läßt sich aus Lichtstreuungsmessungen nur dann ermitteln, wenn die Konzentration der streuenden Teilchen klein genug ist, um die Vielfachstreuung zu vernachlässigen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Prins, J. A. und W. Prins (T. H. Delft, Niederlande und Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Einfluß von Molekularorientierung auf Röntgen- und Lichtstreuung von Flüssigkeiten.** (Physica **23**, 253–258, 1957.)

Eine allgemeine Theorie über die Streuung sämtlicher Wellenlängen durch anisotrope Moleküle in Abhängigkeit von der Orientierung wird dargelegt. Verschiedene Vereinfachungen werden diskutiert, die sich allein im Falle der Röntgenstrahlen etwas auswirken. Aus den Daten der Lichtstreuung gewinnt man den Eindruck, als bilden „paratrope" Flüssigkeiten (d. s. solche mit paralleler Anordnung der Moleküle) die Ausnahme und „diatrope" (Gegensatz dazu) die Regel.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lifson, S. (Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Potentiometrische Titration, Assoziationserscheinungen und Wechselwirkung benachbarter Gruppen in Polyelektrolyten.** (J. Chem. Phys. **26**, 727–734, 1957.)

Die Verteilungsfunktion und die Gleichungen für die potentiometrische Titration werden für eine Reihe von Polyelektrolyten berechnet, u. a. auch für Polyampholyte und andere Elektrolyt-Kopolymere. Die Einflüsse der Wechselwirkung zwischen benachbarten Gruppen und des elektrostatischen Potentials des Makromoleküls als Gesamtheit ergeben sich beide als unabhängig voneinander, wobei das ionisierte Makromolekül als getrennte Phase im Gleichgewicht mit der umgebenden Lösung betrachtet wird. Diskutiert wird die Möglichkeit für die Assoziation einwertiger Kationen mit den sauren Gruppen der Polysäuren im Anschluß an die Ableitung der Titrationsgleichungen für das H^+-Ion und das assoziierende Metall-Kation.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heller, W. (Chem. Dept., Wayne, State Univ., Detroit, Mich., USA). **Theoretische Untersuchung der Lichtstreuung kolloidaler Kugeln. II. Genaue Interpolation der theoretischen Trübungs-Daten.** (J. Chem. Phys. **26**, 920–922, 1957.)

Eine lineare Beziehung zwischen logarithmischen Funktionen der Trübung und der Größen m aus der Theorie von Mie wurde für konstante α-Werte abgeleitet. Diese gilt, solange α nicht etwa $^2/_3$ des Wertes überschreitet, bei dem das erste Trübungsmaximum eintritt. Dieser Ausdruck läßt sich für genaue und exakte Interpolation der theoretischen $(\tau/c)_0$-Daten für sämtliche beliebigen m-Zwischenwerte ausnützen. In beschränktem Umfange sind auch Extrapolationen vom m-Werten für Aerosole möglich. Das praktisch brauchbare Intervall für die graphische und numerische Interpolation und Extrapolation wird quantitativ angegeben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brinkman, H. C. (Centraal Laboratorium T. N. O., Delft, Niederlande). **Über die allgemeine Theorie der „Brownschen Bewegung" von Kramers.** (Physica **23**, 82–88, 1957.)

Kramers allgemeine Theorie der Brownschen Bewegung, die von der Diffusionsgleichung im Phasenraum ausgeht, wird vom Standpunkt der statistischen Thermodynamik aus diskutiert. Man kommt zu dem Schluß, daß für solche Teilchen, die sich im Gleichgewicht in einem Medium bewegen, durch die Einschränkung seitens des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik Kramers' Diffusionsgleichung nur eine unwesentliche Verallgemeinerung der Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung bringt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lamm, O. (Royal Inst. of Technol., Div. of Phys. Chem., Stockholm 70, Schweden). **Analytische Behandlung einer Bezugskoordinate für die Diffusions- und Sedimentationsprozesse.** (Acta Chem. Scand. **11**, 360–361, 1957.)

Eine Bezugsgleichung, die in einigen Theorien zur Erfassung der Diffusions- und Sedimentationsprozesse auftritt, wird allgemein abgeleitet und diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lamm, O. (Royal Inst. of Technol., Div. of Phys. Chem., Stockholm 70, Schweden). **Die Voraussetzung von Kraft und Reibung bei der Diffusion in Multikomponentensystemen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 362–364, 1957.)

Die wechselseitigen Zusammenhänge der irreversiblen Thermodynamik wurden vom Standpunkte der Kraft- und Reibungstheorie der reinen Diffusion her untersucht. In den Fällen, wo diese Theorie brauchbar ist, liefert sie eine vollständige Beschreibung in dem Sinne, daß die gegenseitigen Zusammenhänge vernachlässigt werden können. Letztere gelten allerdings für relative Strömungen, wobei die Einführung eines entsprechenden Gliedes für die Strömungen zu Gleichungen führt, für die

ie Wechselbeziehungen nicht gelten. Die Kraft- nd Reibungstheorie enthält durchwegs Größen it direkter physikalischer Bedeutung, wie z. B. eibungskoeffizienten von einheitlichem Charak- r. Die letzteren Koeffizienten werden mit denen erglichen, die in der Onsagerschen Diffusions- heorie auftreten. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Prigogine, J., A. Bellemans und C. Naar-Colin (Université de Bruxelles, Faculté de Sciences, Bruxelles, Belgien). **Theorem der übereinstimmenden Zustände für Polymere.** (J. Chem. Phys. **26**, 751–755, 1957.)

Ein Theorem der übereinstimmenden Zustände wird für Polymere („r-mere") in kondensierten Phasen abgeleitet. Es gestattet, die thermodynamischen Eigenschaften einer homologen Reihe von „r-meren" Molekülen miteinander zu verbinden. Seine Anwendung auf unverzweigte homologe Kohlenwasserstoffe führt zu befriedigenden Werten. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ljunggren, S. und O. Lamm (Royal Inst. of Technol., Div. of Phys. Chem., Stockholm 70, Schweden). **Diffusion vom Bodenkörper aus; Diffusion mit Verschiebung der Grenzschicht.** (Acta Chem. Scand. **11**, 340–359, 1957.)

Ein neues Verfahren zur Durchführung von Diffusionsversuchen wird angegeben. Die Ausgangsbedingung ist, daß die Gesamtmenge der diffundierenden Substanz bei der Zeit 0 zunächst in einer dünnen Schicht auf dem Boden der Küvette konzentriert ist. Die exakten Gleichungen für gleichartige und ungleichartige Substanzen werden abgeleitet und ihre Normierung beschrieben. Die für verschiedene lineare Substanzgemische theoretisch berechneten Diffusionskurven werden diskutiert, wobei sich ergibt, daß bei diesem Diffusionstypus die durch Ungleichmäßigkeit der Partikel bedingte Verzerrung der Kurven gewöhnlich größer ist als bei normaler Diffusion. Die Ergebnisse einiger Experimente mit einheitlichen und uneinheitlichen Substanzen ergänzen die eingehende Beschreibung von Apparatur und Meßmethodik. So wurden z. B. Mischungen aus teilweise hydrolysiertem Dextran und Natriumchlorid untersucht.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bawn, C. E. H., E. S. Hill und M. A. Wajid (Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, The University, Liverpool). **Hochpolymeren-Lösungen. Teil 6. Der osmotische Druck verdünnter Lösungen von Polystyrol und Polyisobutylen.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1651–57, 1956.)

Untersucht werden verdünnte Lösungen von Polystyrolfraktionen in Toluol und Methyläthylketon, sowie Polyisobutylen in Toluol und Cyclohexan. Der osmotische Druck wird mit Hilfe eines modifizierten Fuoss-Mead-Osmometers gemessen, bei dem die Metall-Ventile durch Quecksilber-Verschlüsse ersetzt sind. Aus der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes werden die Virialkoeffizienten berechnet und an Hand der Theorie des osmotischen Druckes von verdünnten Hochpolymer-Lösungen diskutiert. Die Ergebnisse genügen der Gleichung:

$$\pi = RT(c/M_2 + A_2c^2 + A_3c^3).$$

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Bawn, C. E. H. und M. A. Wajid (Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, The University, Liverpool). **Hochpolymeren-Lösungen. Teil 7. Dampfdruck von Polystyrol-Lösungen in Aceton, Chloroform und Propylazetat.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1658–64, 1956.)

Die Dampfdruckmessungen werden bei jeweils zwei Temperaturen, 25 und 50° bzw. 70° C, ausgeführt, und die Verdünnungs-Enthalpie sowie die Freie Enthalpie werden berechnet. Die Ergebnisse für Aceton und Chloroform können jedoch nicht durch die Huggins-Florysche Gleichung der Freien Enthalpie beschrieben werden, dagegen ist die Gleichung im Falle des Propylazetats, für die Werte $\mu = 0{,}64$ bei 25° und $\mu = 0{,}58$ bei 70°, erfüllt. Die Konzentrationsabhängigkeit von μ bei den erstgenannten Lösungsmitteln wird erörtert, und die Aufspaltung in ein Entropie- und ein Mischungsenthalpie-Glied wird diskutiert.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Bawn, C. E. H. und R. D. Patel (Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, The University, Liverpool). **Hochpolymeren-Lösungen. Teil 8. Der Dampfdruck von Lösungen von Polyisobutylen in Toluol und Cyclohexan.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1664–68, 1956.)

Bei 25, 40 und 60° wird der Dampfdruck von Lösungen zweier Polyisobutylenfraktionen (45000 und 100000) in Toluol und Cyclohexan gemessen. Die Verdünnungs-Enthalpie in Cyclohexan ist sehr gering, dagegen steigt in Toluol der Ausdruck $\Delta H_1/\Phi_2^2$ mit steigendem Φ_2. Der Wert von μ in der Freien Enthalpie-Gleichung wächst mit Φ_2; dies ist ein Argument dafür, daß μ als ein Parameter der Freien Enthalpie angesehen werden muß, welcher aus einem Entropie-Beitrag und einem Mischungsglied der Enthalpie zusammengesetzt ist.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Bawn, C. E. H. und R. D. Patel (Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, The University, Liverpool). **Hochpolymeren-Lösungen. Teil 9. Viskosität und Kettendimension von Polyisobutylen und Polystyrol in gemischten Lösungsmitteln.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1669–75, 1956.)

Die Viskositätszahlen von Polyisobutylen- und Polystyrolfraktionen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen werden bestimmt; es handelt sich um die Systeme Polyisobutylen in Cyclohexan/Methyläthylketon, Polyisobutylen in Cyclohexan/Tetrachlorkohlenstoff, Polystyrol in Toluol/Methylalkohol und Polystyrol in Toluol/Heptan-Gemischen. Für Polyisobutylen wird die Temperaturabhängigkeit der Viskositätszahl ermittelt. An Hand der experimentellen Daten wird die Fox-Florysche Theorie der Viskosität von Polymer-Lösungen hinsichtlich ihrer Gültigkeit für die untersuchten ternären Systeme überprüft. – Größe und Gestalt der Knäuel-Moleküle in Abhängigkeit vom Lösungsmittel wird diskutiert.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ginsburg, A., P. Appel und H. K. Schachman (Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Molekulargewichtsbestimmungen während der Annäherung an das Sedimentationsgleichgewicht.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 545–566, 1956.)

Die verschiedenen Wege zur Behandlung der sich bei Untersuchungen in der Ultrazentrifuge bei Annäherung an den Gleichgewichtszustand ergebenden Daten werden diskutiert. Die entsprechenden Gleichungen, die sämtlich von den ursprünglichen Annahmen von Archibald (J. Phys. Col-

loid Chem. **51**, 1204, 1947) ausgehen, werden angegeben, und die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden werden an experimentellen Ergebnissen an gereinigten Proteinen und bekannten Gemischen homogener Substanzen demonstriert. Da es schwierig ist, bei den gebräuchlichen Küvetten brauchbare Daten aus dem Bodenteil zu gewinnen, wurde versucht, hier eine annehmbare Lösung zu finden. Durch Eintragung einer dichten, inerten und transparenten Flüssigkeit, wie z. B. eines geeigneten Silikons, in die Küvette wird die Bestimmung der präzisen Molekulargewichte am Küvettenboden erleichtert. Diese dichte Flüssigkeit erzeugt nämlich in der Ultrazentrifuge einen scheinbaren Küvettenboden von exakter Form. Darüber hinaus vereinfacht ihre Transparenz die Entdeckung aggregierter Substanz in der Lösung. Man erhielt so genaue Molekulargewichtswerte für Ribonuklease und β-Lactoglobulin, und diese stimmen ausgezeichnet mit den auf anderem Wege erhaltenen überein. Außerdem wurden auch korrekte Gewichtsmittelwerte für die Molekulargewichte bei verschiedenen bekannten Gemischen dieser Proteine ermittelt. Ferner kann so Inhomogenität leicht angezeigt werden. Für bestimmte Arten von Gemischen liefert die Archibald-Methode nicht nur exakte Werte für das Gewichtsmittel-Molekulargewicht, sondern ermöglicht auch eine brauchbare Bestimmung des Molekulargewichtes der schweren Komponente. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L. (Naval Med. Inst., Bethesda, Md., USA). **Elektrolyttheorie und das Donnan-Membrangleichgewicht.** (J. Phys. Chem. **61**, 548–553. 1957.)

Eine bereits früher (Disc. Faraday Soc. **21**, 31, 1956) nach der Donnan-Methode durchgeführte Berechnung des 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes beim Donnan-Membrangleichgewicht wird auf Ionen endlicher Größe ausgedehnt. Auch hier differiert der Koeffizient gegenüber dem Resultat nach der McMillan-Mayer-Methode. Weiter werden formale und exakte Gleichungen angegeben, die zeigen, daß man die Debye-Hückel-Theorie durch die Einführung der „lokalen Aktivitätskoeffizienten" verfeinern kann. Die Anwendung dieser Koeffizienten wird an einem Beispiele gezeigt. Obwohl die Ergebnisse nicht in jeder Hinsicht befriedigen, liefert doch das sich hiermit ergebende Potential den gleichen 2. Virialkoeffizienten für den osmotischen Druck im Donnan-Gleichgewichtszustand wie die Donnan-Methode. Es wird darauf hingewiesen, daß die lokalen Aktivitätskoeffizienten auch für solche Probleme anwendbar sind, an denen Doppelschichten, Adsorption, Oberflächenspannung, usw. beteiligt sind. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ward, W. H. (Western Utilization Res. Branch, Agricultural Res. Serv., US-Dept. of Agriculture, Albany 10, Cal., USA). **Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Gewichtsmittelwerteigenschaften, einschließlich Molekulargewichte.** (J. Polymer Sci. **24**, 11–18, 1957.)

Ein Zahlenmittelwert, wie die Diffusionskonstante, läßt sich nicht ohne weiteres durch Größen definieren, die auf das Gewicht bezogen sind. Dazu ist notwendig, daß eine funktionelle Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dieser Eigenschaft festgestellt wird. Es wird eine Größe $\overline{Q_x}$ definiert, die „Zahlenanalogiemittelwert" genannt wird. Ihr Wert läßt sich manchmal aus Daten ermitteln, die der Massenkonzentration anstatt der Teilchenzahl proportional sind. Andererseits aber kann man aus den Gewichts- und Zahlenmittelwerten von Sedimentations- und Diffusionskonstanten das Verhältnis zwischen Gewichts- und Zahlenmittelwert oft genauer ermitteln als über die leichter bestimmbaren $\overline{Q_x}$-Werte. Das Problem wird eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rempp, P. und H. Benoit (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Lichtstreuungsstandard für Molekulargewichtsbestimmungen.** (J. Polymer Sci. **25**, 155–156. 1957.)

Die Autoren führen die Gründe auf, die ihnen einen Wert von $16{,}3 \times 10^{-6}$ für die Trübung des Benzolstandards bei 546 mμ unter den Normbedingungen als zuverlässig erscheinen lassen, wie er von Carr und Zimm (J. Chem. Phys. **18**, 1616, 1950) vorgeschlagen wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Gee, G. (The University, Manchester. England). **Die physikalischen Eigenschaften von Polymeren in Beziehung zu ihrer chemischen Struktur.** (Proc. Chem. Soc. **1957**, 111–118.)

Sammelreferat unter besonderer Berücksichtigung von Kettenstruktur, „flüssigen" Polymeren, Viskosität, innerem Druck, Segmentgröße und Aktivierungsvolumen, Gummi, Glaszustand, Kristallisation und Schmelzpunkten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kern, W. und R. C. Schulz (Org.-chem.Inst. der Universität Mainz). **Synthetische makromolekulare Stoffe mit reaktiven Gruppen** (Angew. Chemie **69**, 153–171, 1957.)

Polymere Stoffe mit reaktiven Gruppen wurden nach den folgenden Methoden dargestellt: a) durch Polymerisation von Vinylmonomeren, die die gewünschten reaktionsfähigen Gruppen enthalten. Die benötigten Vinylmonomeren sind jedoch oft nicht darstellbar oder polymerisieren nicht, oder ihre reaktiven Gruppen verändern sich bei der Polymerisation. b) durch Polymerisation von Monomeren mit maskierten reaktionsfähigen Gruppen. Aus den Polymeren werden anschließend durch geeignete Reaktionen die reaktiven Gruppen freigelegt.

Es wurden Polymere mit solchen reaktiven Gruppen hergestellt, von denen aus der niedermolekularen Chemie bekannt ist, daß sie in eindeutiger Weise und mit hohem Umsatz reagieren.

1. Derivate der Polyacrylsäure: Aus Polyacrylsäureestern und Hydrazinhydrat entstehen leicht Hydrazide, deren Reaktionsvermögen dem der niedermolekularen Hydrazide entspricht. Mit geeigneten aromatischen Aldehyden entstehen Hydrazone, aus denen polymere Azofarbstoffe gewonnen werden können. Aus Polyacrylsäureestern und Hydroxylamin entstehen polymere Hydroxamsäuren, die sich wie Polyelektrolyte verhalten und mit Schwermetallionen, z. B. Fe^{3+}, polymere Komplexverbindungen bilden. In Polyacrylamid konnten durch Hofmannschen Abbau etwa 50% der Amidgruppen zu Aminogruppen abgebaut werden.

2. Umsetzungen an Polyvinylalkohol. Durch Acetalisierung mit aromatischen Aldehyden und Kupplung mit Diazoniumverbindungen entstehen eben-

alls polymere Azofarbstoffe. Polymere Ketone ießen sich nicht herstellen.

3. Polymere Aldehyde. Aus Methacrolein ließen ch Polymere bis zu einem Molgewicht von 30000 erstellen. Sie zeigen typische Aldehydreaktionen nd können in polymeranaloge Oxime übergeführt erden. Auch polymere Schiffsche Basen und henylhydrazone wurden erhalten. Das als Disceryl bezeichnete Acrolein-Polymerisat und die urch Redox-Polymerisation von Acrolein erhalenen Produkte lassen zahlreiche Umsetzungen zu ldehydderivaten zu, z. B. Acetalisierung, Merkapalisierung usw. Für diese Polyacroleine wird eine trukturformel mit Aldehydhydrat-Äthergruppen orgeschlagen.

4. Polyvinylsulfonsäuren und deren Derivate. inylsulfonsaures Na läßt sich mittels UV-Licht olymerisieren, mittels Basenaustauschern erhält an daraus die freien Polyvinylsulfonsäuren. Diese ind starke polyvalente Säuren, deren spezifische ydrolysierende Wirkung auf Peptide und Proteine n die Spezifität von Enzymen erinnert. Polyvinylulfochlorid bildet mit prim. und sek. Aminen polynere Sulfamide.

5. Mischpolymere aus Styrol und Maleinsäureydrazid reagieren in Lösung und in festem Zutand mit gelösten oder gasförmigen prim. oder ek. Aminen. Durch Umsetzung mit Aminen, die eversibel oxydierbare und reduzierbare Gruppen nthalten, werden Polymere mit Redox-Eigenchaften erhalten. A. Giller (Wiesbaden)

f) Biologie und Medizin

Harrington, W. F. und H. K. Schachman (Dept. of Biochem. and the Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal. USA). **Untersuchung des alkalischen Abbaues von Tabak-Mosaik-Virus. I. Analyse in der Ultrazentrifuge.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 278–295, 1956.)

Die Kinetik des Abbaues von Tabakmosaikvirus (= TMV) durch Alkalien wurde in der Ultrazentrifuge und durch Viskosimetrie verfolgt. Dabei wurden einige der entstandenen Produkte elektrisch und elektrophoretisch charakterisiert. Abgesehen von der relativ großen Homogenität der Zwischenprodukte (M. G. der kleinsten Komponenten $\sim 10^5$) und der Temperaturabhängigkeit ihres jeweiligen Anteiles ergab sich, daß manche der Zwischenkörper und sogar der Endprodukte nicht durch Abbau größerer Komponenten entstehen, sondern durch Aggregation kleinerer Abbauprodukte. Im ganzen ließ sich nur bei zwei Komponenten eindeutig ihre Entstehung durch Abbau nachweisen. Es handelt sich dabei um ein Protein mit einem M. G. von etwa 10^5 und um ein stäbchenförmiges Nukleoprotein, dessen Länge etwa $^1/_3$ derjenigen des TMV-Moleküls beträgt. Man vermutet, daß der Virus einige Strukturzüge aufweist, die $^1/_3$ des Moleküls von den restlichen $^2/_3$ wesentlich unterscheiden. Ein dies berücksichtigender Abbaumechanismus wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Siegel, S. M. (Dept. of Biol., Univ. of Rochester, N.Y., USA). **Nicht-enzymatische Makromoleküle als Matrizen bei der Biosynthese: Die Rolle der Polysaccharide bei der Bildung von Peroxydase-katalysierten Lignin-Polymeren aus Eugenol.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1628–1632, 1957.)

Bei der enzymatischen Peroxydation von Eugenol entstehen verschiedene Klassen von Substanzen, die sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit trennen lassen; ihre Entstehung hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Das System Peroxydase–H_2O_2–Wasser–Eugenol liefert eine Reihe chloroform- bzw. alkohollöslicher Substanzen. Setzt man diesem System jedoch bestimmte Makromoleküle zu, so verläuft die Reaktion in anderer Richtung, wobei die entstehenden Produkte die gleiche Zusammensetzung, das gleiche UV-Spektrum und dieselben chromogenen Eigenschaften wie Lignine besitzen. Als solche Makromoleküle, die als Polymerisationsmatrizen mit geringer Spezifität wirken, eignen sich Zellulose, Methylzellulose und Chitin. Die getesteten Proteine waren als Matrizen ungeeignet, mit Ausnahme von Haar, das zu anomalen Ergebnissen führte. Unterschiede im Ertrag und in den UV-Spektren der einzelnen Fraktionen waren zu beobachten. Raffinose und Arabinsäure waren die kleinsten als Matrizen verwendbaren Molekeln. Selbst solche Substanzen, die nur sehr wenig mit einer Polysaccharidmatrize zu tun hatten, nämlich Asbest und ähnliche Mineralien, führten noch zur Bildung von ligninartigen Substanzen mit geringen Ausbeuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kipnis, D. M. und C. F. Cori (Department of Biological Chemistry, Wash. University School of Medicine, St. Louis, Missouri, USA). **Untersuchungen über die Gewebedurchlässigkeit: III. Die Wirkung des Insulins auf die Pentoseaufnahme durch das Diaphragma.** (J. Biol. Chem. **224**, 681–693, 1957.)

Die Durchlässigkeit für nicht verwertbare Zucker wurde in vitro an Rattendiaphragma untersucht. Es wird eine Gewinnungsmethode für Diaphragma beschrieben, bei der die Muskelfasern nicht zerstört werden und das Diaphragma einen normalen extrazellularen Zwischenraum und Durchlässigkeitsmerkmale besitzt, die denen des Diaphragmas in vivo ähnlich sind. Diese Eigenschaften ließ das bisher übliche Diaphragmapräparat vermissen. Das intrazellulare Eindringen der D-Xylose in Abwesenheit von Insulin zeigte eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration, ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, einen Temperaturkoeffizienten ungefähr gleich eins zwischen 17 und 37 °C und das Fehlen einer kompetitiven Hemmung durch Glukose. Diese Verhältnisse lassen darauf schließen, daß das Eindringen der Pentose einen Diffusionsprozeß darstellt. Bei Zugabe von Insulin treten zwei Effekte auf: Eine zwei- bis dreifache Erhöhung der Penetrationsgeschwindigkeit und eine Zunahme der Gleichgewichtskonzentration im intrazellularen Wasser von 50 auf 80%. Die Insulinwirkung war temperaturabhängig mit einem Temperaturkoeffizienten von 1,7 bis 1,8. Eine Hemmung der Insulinwirkung durch Glukose trat nicht auf. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Wallenius, G., R. Trautman, H. G. Kunkel und E. G. Franklin (The Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N.Y., USA). **Untersuchung der hauptsächlichen nicht-lipiden, elektrophoretisch abtrennbaren Komponenten des menschlichen Serums in der Ultrazentrifuge.** (J. Biol. Chem. **225**, 253–267, 1957.)

Die durch Zonenelektrophorese von lipoproteinfreiem normalen Serum des Menschen erhaltenen Fraktionen zeigen bei der Analyse in der Ultrazentrifuge, daß sie mehr als 10 Hauptgruppen an Proteinen enthalten. Diese werden näher angege-

ben. Das Problem der Protein-Protein-Wechselwirkung bei diesen Versuchen und die Wichtigkeit, hämolysefreie Seren zu gewinnen, werden diskutiert. Eine dreidimensionale Darstellung der wesentlichen nicht-lipiden Proteingruppen, die man bei der Analyse durch Elektrophorese und Ultrazentrifuge des normalen Serums erhält, wird wiedergegeben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sizer, J. W. (Dept. of Biology, Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass., USA). **Chemische Aspekte über die Enzym-Inhibierung.** (Science **125**, 54–59, 1957.)

Die Verwendung chemischer Reagenzien als Enzyminhibitoren führte zu Erkenntnissen über den Mechanismus der Inhibierung und der Rolle, die aktive Gruppen an Proteinapoenzym, dem Coenzym oder der Metallkomponente spielen. Die Inhibierungsanalyse gab weiter wertvolle Aufschlüsse über Bauplan, chemische Eigenschaften und katalytischen Mechanismus des aktiven Teils des Enzyms. In vielen Fällen lassen sich „in vivo"-Effekte der Inhibierung mit der „in vitro"-Inhibierung gereinigter Enzymsysteme in Beziehung setzen. Die Wirkungen von antibakteriziden Agenzien und Krebsmitteln, Insektiziden und Heilmitteln läßt sich oft durch Enzyminhibierung erklären. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Trapani, J. L. (Stanford University, USA). **Untersuchung der Wechselwirkung von Makromolekülen mit Erythrocyten.** (Diss. Abstr. **17**, 167, 1957; Dissertation 1956, 215 S.)

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften bestimmter polymerer Substanzen, nämlich von Glycerinpektat und Oxypolygelatine, wurden untersucht. Dabei ergab sich, daß Glycerinpektat durch Lagerperioden, sei es in wäßriger Lösung oder in lyophilisiertem Zustande, abgebaut wird. Die frische Substanz besitzt ein zahlendurchschnittliches M.G. von etwa 62000, das nach 9 Monaten auf 22000 abgenommen hat. Es ergab sich, daß das Molekül des Pektats steifer als ein Gaußscher Knäuel ist; seine Dimensionen wurden bestimmt.

Die Wechselwirkung der Erythrocyten mit Makromolekülen wurde an papainverdauten Zellen untersucht. Der Verlauf der Änderungen an der Zelle wurde durch die Methode der Komplement-Fixierung, der spezifischen Agglutination und der unspezifischen Wechselwirkung (Suspensionsstabilität) mit Gelatine und Glycerinpektat verfolgt.

Man vermutet, daß die Wechselwirkung zwischen Erythrocyten und Makromolekülen mittels Wasserstoffbindungen erfolgt. Der Einfluß der Papainverdauung besteht in einem Anstieg des Ausmaßes der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Zellen und der polymeren Substanz als Folge der Entfaltung der Proteinkomponenten in der Ultrastruktur der Oberfläche der Zelle.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wecker, E. (Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen). **Die Verteilung von ^{32}P im Virus der klassischen Geflügelpest bei verschiedenen Markierungsverfahren.** (Z. Naturforschg. **12b**, 208–210, 1957.)

In der vorliegenden Arbeit wird am Virus der Geflügelpest (KP-Virus) untersucht, wie sich unterschiedliche, zeitliche Vorgaben von ^{32}P auf die Verteilung des Phosphors in den Viruspartikeln auswirkt. Es zeigt sich, daß die Markierung des KP-Virus um so stärker wird, je früher man das Isotop den Gewebskulturen vor der Infektion zusetzte. Es wurde dies für den Zeitraum von 0–48 Stunden vor der Infektion geprüft. Bei den stärkeren Markierungen enthalten vor allem die Viruslipide mehr ^{32}P. Die in die Virusnukleinsäure eingebaute Phosphormenge ändert sich praktisch dabei nicht. Der Verf. vermutet, daß das in den Viruslipiden gefundene ^{32}P zunächst in zelleigene Bestandteile der Gewebskultur eingebaut wird und erst dann in die sich vermehrenden Viruspartikel übergeht. Unter diesen Voraussetzungen könnte daher die Zelle um so mehr ^{32}P aufnehmen, je länger sie mit dem markierten Phosphor in Kontakt war. Im Gegensatz dazu scheint das ^{32}P in die Virusnukleinsäure auf einem schnelleren – möglicherweise direkten – Weg eingebaut zu werden.
W. Stamm (Basel)

Westphal, U. (Protein and Steroid Section, Biochem. Dept., Army Med. Res. Lab., Fort Knox, Kentucky, USA). **Wechselwirkungen zwischen Steroiden und Proteinen. III. Spektralphotometrische Demonstration der Wechselwirkung zwischen Proteinen und Progesteron, Desoxycorticosteron und Cortisol.** (Arch. Biochem. Biophys. **66**, 71–90, 1957.)

Löst man Progesteron, Desoxycorticosteron und Cortisol in Wasser anstatt in Alkohol, so bewirkt dies eine bathochrome Verschiebung des Ultraviolettabsorptionsmaximums um annähernd 8 mμ. Die molekulare Extinktion in wäßriger Lösung ist invers proportional der Zahl der polaren Gruppen. Die Wechselwirkung der Steroide mit menschlichem und Rinderserumalbumin, β-Lactoglobulin, Casein und einigen anderen Proteinen bewirkt eine Verringerung der molekularen Extinktionskoeffizienten und eine leichte Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellenlängen. Es wurde festgestellt, daß diese Effekte mit steigender „Polarität" der Steroide abnehmen. Der Einfluß der Δ^4-3-Ketosteroidwechselwirkungen auf die UV-Absorption wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dalgliesh, C. E. **Zeitfaktoren bei der Biosynthese der Proteine.** (Science **125**, 271–273, 1957.)

Bei der Diskussion des Zeitfaktors der Biosynthese der Proteine kommt der Autor zu dem Schluß, daß bei Voraussetzung der Schablonentheorie die gleichzeitige Bildung mehrerer Proteinketten am gleichen Muster erfolgen müsse, sonst würde die Proteinsynthese wegen der geringen Wahrscheinlichkeit für die Kombination der Aminosäuren in der notwendigen Reihenfolge unendlich langsam verlaufen, sollte eine „Gußform" jeweils nur durch eine Proteinkette besetzt sein. Er vergleicht die Proteinsynthese mit einer Fließbandproduktion, bei der bekanntlich in bestimmten geringen Zeitabständen ein fertiges Produkt das Band verläßt, während seine tatsächliche Herstellungszeit wesentlich länger war. Die Konstruktionsteile wurden dabei nacheinander und nicht gleichzeitig eingebaut. Ein entsprechender Mechanismus für die Proteinbildung und seine experimentelle Prüfung werden diskutiert. Weiter wird vermutet, daß Neusynthese und Bausteinaustausch bei der Biosynthese der Proteine gekoppelt sind. Bei kleinen Proteinmolekülen erscheint demnach die vollständige Bildung der Proteinketten an einer Schablone wahrscheinlich, dagegen soll bei größeren Molekülen die Möglichkeit bestehen, daß nur bestimmte spezifische Teile einer „Gußform" bedürfen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nord, F. F., M. Bier und L. Terminiello (Dept. of Org. Chem. and Enzymol., Fordham Univ., New York, N. Y., USA). **Der Mechanismus der Enzymwirkung. LXI. Die Selbstspaltung von Trypsin, Calciumtrypsin und Acetyltrypsin.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 120–131, 1956.)

Die Selbstspaltung von Trypsin erfolgt nach der Kinetik 2. Ordnung. Durch Acetylierung wird das Enzym stabilisiert, wobei die Selbstverdauung nunmehr nach der Reaktion 1. Ordnung erfolgt. Ebenso wird das Enzym durch Zusatz von Ca-Ionen stabilisiert; dann ist die Reaktionsordnung 1,5. Die protektiven Einflüsse von Acetylierung und Ca-Ionen sind additiv, und Acetyltrypsin widersteht bei Gegenwart von Ca-Ionen bei 25° der Inaktivierung (p_H = 8,5). Die Anzahl der bei der Selbstverdauung freigesetzten Aminogruppen wurde bestimmt, und der Befund wird eingehend diskutiert. So behält Acetyltrypsin bei Gegenwart von Ca-Ionen zwar seine enzymatische Aktivität, aber erfährt trotzdem noch eine teilweise Spaltung, was sich durch Freiwerden einer entsprechenden Anzahl von Aminogruppen ausdrückt. Dieser Befund deutet auf die Gegenwart eines enzymatisch aktiven Abbauproduktes des nativen kristallinen Trypsins hin. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Drees, O. (Lab. der Stiftung zur Erforschung der spinalen Kinderlähmung und der Multiplen Sklerose, Hamburg-Eppendorf). **Untersuchungen zur Charakterisierung des JHM-Virus. II. Ultrafiltration und Sedimentation.** (Z. Naturforschg. **12 b**, 395–400, 1957.)

Ultrafiltrationsversuche mit infektiösen Mäusegehirnhomogenaten durch Membranfilter von abgestufter Porenweite lieferten eine Filtrationskurve, deren Verlauf eine homogene Größenverteilung der infektiösen Komponente des JHM-Virus anzeigt. Unter der Annahme kugelförmiger Teilchen wurde eine Größenordnung des Virus von 90–130 mμ Durchmesser berechnet. Außerdem wurde die Sedimentationskonstante des Virus auf biologischem Wege bestimmt. Zwei mit verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten durchgeführte Versuchsreihen führten zu Mittelwerten von 969 *S* und 1214 *S*. Aus den Sedimentationskonstanten folgt bei Annahme einer Dichte des Virus zwischen 1,1 und 1,3 ein Teilchendurchmesser von 77–135 mμ (für S = 969), bzw. von 86–152 mμ (für S = 1214). E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McLaren, A. D. (Dept. of Soils and Plant Nutrition, Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Über die p_H-Abhängigkeit von Enzymreaktionen gegenüber Zellen, Zellteilen und in Lösung.** (Science **125**, 697, 1957.)

Trägt eine Oberfläche ein Enzym und ist durch die Gegenwart von Polyelektrolyten geladen, so ist nicht zu erwarten, daß der p_H-Wert für die optimale Aktivität eines Enzyms der gleiche ist, wenn sich dieses an der Oberfläche oder in Lösung befindet. Ein an der Oberfläche wirkendes Enzym wird einer Wasserstoffionenkonzentration ausgesetzt sein und mit dieser im Gleichgewicht stehen, die wegen der Anziehung oder Abstoßung der H-Ionen anders sein wird als im umgebenden Puffer. Dies wurde durch den Vergleich der Wirkung von Chymotrypsin auf ein Protein in Lösung und in der Oberfläche von Kaolinitteilchen demonstriert. Das p_H-Optimum für das Enzym liegt auf der Oberfläche höher, und der p_H-Wert, bei dem die Hälfte der maximalen Aktivität erreicht wird, ist in etwa zwei Einheiten nach höheren p_H-Werten verschoben, was bedeutet, daß die H-Ionenaktivität an der Oberfläche etwa hundertfach größer ist als in Lösung. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Loring, H. S. und R. S. Waritz (Dept. of Chem., and School of Med., Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Vorkommen von Eisen, Kupfer, Calcium und Magnesium im Tabakmosaikvirus.** (Science **125**, 646–648, 1957.)

Mit dem Ziele, die Art der Bindung zwischen Tabakmosaikvirus und seinen metallischen Komponenten (Fe, Cu, Ca und Mg) aufzuklären, wurden Untersuchungen mittels Dialyse und Ultrazentrifugierung durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß nach Dialyse gegen eine 0,5%ige Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure bei p_H = 7,0 bzw. Ultrazentrifugierung in einer solchen Lösung der Ca- und Mg-Gehalt abnahm, aber Fe und Cu dabei ziemlich unbeeinflußt blieben. Jedoch gelang auf diesem Wege die Abtrennung keines der Metalle vollständig. Hinsichtlich der infektiösen Wirkung war kaum ein Unterschied zwischen metallhaltigem und metallfreiem Virus festzustellen. Die Metalle bilden anscheinend einen integralen Bestandteil des Virus, sind also sowohl in der Nukleinsäure- wie auch in der Proteinkomponente des TMV vertreten. In der Molekel (M. G. = 50×10^6) befinden sich wahrscheinlich 20 Atome Fe, 3 Atome Cu, 52 Atome Ca und 45 Atome Mg. Es wird vermutet, daß die Metalle chelatartig gebunden sind. Die Bedeutung der Befunde für den Wirkungsmechanismus des TMV wird diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Faulkner, W. R. (Vanderbilt Univ., USA). **Faktoren, die die Myoglobinkonzentration beeinflussen.** (Diss. Abstr. **17**, 739, 1957; Dissertation: 1956, 130 S.)

Auf Grund der strukturellen und funktionellen Ähnlichkeit zwischen Hämoglobin und Myoglobin wurde angenommen, daß die die Konzentration der einen Substanz in vivo beeinflussenden Faktoren sich in gleicher Weise auch auf die andere auswirken müssen. Deshalb wurden verschiedene Prozeduren, von denen eine Steuerung der Hämoglobinkonzentration bekannt ist, nun auf Myoglobin angewandt, um ihren Effekt auf dessen Gehalt zu erkennen. Dabei ergab sich, daß die Myoglobinkonzentration in den meisten Fällen konstant bleibt und sich nur durch drastische Mittel verändern läßt. Als solche erwiesen sich beispielsweise die Verabreichung von Acetylphenylhydrazin bei der Ratte und Folinsäuremangel beim Meerschweinchen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cohen, E. M. (J. M. Klotz, supervisor) (Northwestern Univ., USA). **Eine Untersuchung von Enzym-Substrat- und Enzym-Konkurrenz-Inhibitor-Komplexen für das System α-Chymotrypsin-N-Benzoyl-o-Nitro-L-Tyrosin-Hydroxamid und N-Benzoyl-o-Nitro-L-Tyrosin.** (Diss. Abstr. **17**, 754, 1957; Dissertation 1956, 128 S.)

Untersucht wurde die Komplexbildung zwischen dem Enzym α-Chymotrypsin (1) und N-Benzoyl-o-Nitro-L-Tyrosin (2) nach drei unabhängigen Methoden (Kinetik, Gleichgewichtsdialyse und Spektroskopie), um deren Natur aufzuklären.

Die Stabilitätskonstante für den Komplex zwischen (1) und (2) ergab sich zu 3,68 (± 0,37) $\times 10^2$ M^{-1} aus der kinetischen Untersuchung und zu 3,08 (± 0,31) $\times 10^2$ M^{-1} aus der Gleichgewichts-

dialyse in 0,025 M Tham und 0,15 M NaCl-Puffer bei $p_H = 3{,}8$ und 20°. Ihr Wert fiel auf 1,43 (± 0,14) $\times 10^2$ M^{-1} bei p_H-Erhöhung auf 7,2. Bei $p_H = 7{,}1$ betrugen die Werte für ΔH^0 — 12,6 kcal und ΔS° — 32,9 Entropieeinheiten. Die Komplexbildung wurde auch spektroskopisch nachgewiesen.

Ein Mechanismus zur Deutung der enzymatischen Eigenschaften von α-Chymotrypsin wird diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chang, F. C., R. T. Blickenstaff, A. Feldstein, J. R. Gray, G. S. McCaleb und D. H. Sprunt (Division of Chemistry and Division of Pathology and Microbiology, Univ. Tennessee, USA). **Steroide für die Serumflocculation. II. Allgemeines.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2161–2163, 1957.)

Zunächst werden die chemischen Grundlagen von Flockungsreaktionen im Serum besprochen, die 1. bei der Krebsdiagnose behilflich sein können und 2. es eventuell ermöglichen, bereits durchgemachte Krankheiten festzustellen. Um einen hierfür geeigneten Test ausfindig zu machen, wurden zuerst einmal 60 Cholsäurederivate getestet. Dabei ergab sich, daß nur die Ester aktiv waren, wobei im allgemeinen die Äthylester aktiver waren als die Methylester. Die aktiven Gruppen sind entweder ungesättigte Gruppen, Chloro- oder Acetoxygruppen. Inaktive Gruppen sind: Hydroxy-, Benzoxy- und Ketogruppen. Als Testseren fanden solche von Krebskranken Verwendung.

W. Stamm (Basel)

Mandel, H. G., R. Markham und R. E. F. Matthews (Agriculture Research Council, Virus Research Unit, Molteno Institut, Cambridge, England). **Die Verteilung von Thiouracil in der Nukleinsäure des Tabakmosaik-Virus.** (Biochim. Biophys. Acta **24**, 205–206, 1957.)

In dieser Mitteilung wird die Verteilung von Thiouracil in Polynukleotiden beschrieben. Hierzu wurden einzelne Tabakblätter, die mit dem Virus infiziert waren, mit Thiouracil behandelt. Dann wurden die Blätter aufgearbeitet und daraus die Nukleinsäure gewonnen. Diese wird mit Ribonuklease abgebaut und dann das Hydrolysat chromatographiert. Ergebnis: Thiouracil scheint mehrere Positionen in der Nukleinsäure einzunehmen, die normalerweise durch Uracil besetzt sind. Die relativ große Menge von Thiouridin und Thiouridindiphosphat, die von der Ribonuklease freigesetzt wurde, ist auffallend. Wegen der Spezifität des Enzyms glauben die Autoren, daß das Thiouracil die Tendenz hat, sich an dem einen oder anderen Ende der Polynukleotidkette anzureichern.

W. Stamm (Basel)

Maxfield, M. und R. W. Hartley jr. (Biol. Department, Massachusetts Institut of Technology, Cambridge, Mass., USA). **Dissoziation des Faserproteins vom Nerven.** (Biochim. Biophys. Acta **24**, 83–87, 1957.)

Die Untersuchungen werden an Axonfäden vom Riesennerven des Tintenfisches durchgeführt. Die Axonfäden bestehen aus Proteinen, sind 100–200 Å breit und von nicht bestimmbarer Länge. Das Teilchengewicht liegt in der Größenordnung von 10^8. Das Protein der Axonfäden umfaßt 10% des gesamten Nervenaxoplasmas. Die Axonfäden sind sehr instabil und ändern Form und Größe, wenn p_H und Ionenstärke variiert werden. Die Autoren untersuchen das Faserprotein zwischen p_H 6,0 und 7,7 mit zwei voneinander unabhängigen Methoden 1. Ultrazentrifugierung mit Viskosimetrie und 2. Lichtstreuung. Ergebnisse: Bei den höheren p_H-Werten nimmt die Länge des Faserproteins nur leicht ab, während der Durchmesser sich stark verringert. Es ist jedoch auf Grund der Ergebnisse nicht zu entscheiden, ob es sich bei dem genannten Vorgang um eine Aufspaltung längs der Faser in gleichgestaltete Teile oder um Abspaltung von vielen kleinen Partikeln von der Hauptfaser handelt. Die Dissoziation der Nervenfaser ist reversibel und spielt sich im physiologischen p_H-Bereich des Axoplasmas, bei p_H 6,4, ab. Elektrophoretische Untersuchungen ergaben, daß die Axonfasern im Verhältnis zu den anderen Axoplasmakomponenten sehr stark geladen sind. W. Stamm (Basel)

Knobloch, A., C. Vendrely und R. Vendrely (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, France). **Die Desoxyribonukleinsäuremenge im Forellensperma.** (Biochim. Biophys. Acta **24**, 201–202, 1957.)

In der vorliegenden kurzen Mitteilung wird versucht, die Diskrepanz aufzuklären, welche zwischen den Angaben von 5,5 — 7,1 $\times$ 10^{-9} mg DNA (Methode Felix) und 2,45 $\times$ 10^{-9} mg DNA (Methode Vendrely und Vendrely) für ein einzelnes Spermium liegt. Die Autoren haben nun sowohl ihre eigene als auch die Felixsche Methode in ihre Untersuchungen einbezogen und kommen zu dem Schluß: daß die Hauptursache für die unterschiedlichen Angaben nicht in den methodischen Verschiedenheiten der Materialaufarbeitung und der DNA-Bestimmungsmethoden liegt, sondern in der Art und Weise, wie die Spermatozoen gezählt wurden. W. Stamm (Basel)

Johnson, P. und V. Massey (Department of Colloid Science and Department of Biochem., University of Cambridge, England). **Sedimentationsuntersuchungen an Fumarase.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 544–550, 1957.)

Der Einfluß von Thiozyanat auf die Sedimentation der Fumarase wird unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Wirkung des Anions sich in zwei Phasen aufteilen läßt: 1. Eine sofortige Erniedrigung der Sedimentationskonstante von 9,28 auf 8,65 und 2. eine Dissoziation in zwei ähnliche Teile. Unter speziellen Versuchsbedingungen (vgl. hierüber das Original) treten neben der Dissoziation auch Aggregationen auf. Die physikalischen Veränderungen des Moleküls werden dann mit bereits vorliegenden Fluoreszenzuntersuchungen und mit den wechselnden katalytischen Eigenschaften des Enzyms unter ähnlichen Bedingungen verglichen.

W. Stamm (Basel)

Rogers, W. I. und G. Kalnitsky (Department of Biochem., Iowa College of Medicine, Iowa City, Ia., USA). **Enzymatische Partialhydrolyse von Ribonuklease.** (Biochim. Biophys. Acta **23**, 525–532, 1957.)

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, daß nicht alle Aminosäuren der Ribonuklease an der Enzymfunktion beteiligt sind. Die vorliegende Arbeit befaßt sich daran anknüpfend mit folgenden Problemen: 1. welche quantitativen Änderungen der Proteinfraktionen bei einer partiellen Inaktivierung des Enzyms auftreten und 2. in welchem Zusammenhang die Abspaltung von Aminosäuren mit dem Aktivitätsverlust der Ribonuklease steht.

Methode: Ribonuklease wird mit Carboxypeptidase hydrolysiert. Die Proteinfraktionen werden mit der Ionenaustauschchromatographie an Amberlite IRC 50 analysiert. Die Enzymaktivität wird bestimmt, indem das Enzym mit einem geeigneten Substrat zusammengebracht wird und die entstandenen Reaktionsprodukte spektrophotometrisch bestimmt werden. Die Aminosäureanalyse geschieht in bekannter Weise an Dowex 50.

Ergebnisse: Die Proteinzusammensetzung ändert sich erst, wenn im Laufe der Zeit durch die Hydrolyse eine Inaktivierung eintritt. Dabei korrelieren die prozentualen Eiweißveränderungen mit den prozentualen Aktivitätsveränderungen. Folgende Mengen an Aminosäuren können vom Enzym abgespalten werden, ohne daß die Aktivität unter 70% absinkt: 3 von 9 Molen Valin, 3–4 von 12 Molen Alanin, ca. 1 von 15 Molen Asparaginsäure, 1,3 von 3 Molen Phenylalanin, 1,5 von 2 Molen Leucin und 2–4 von 4 Molen Histidin. Auf Grund der bekannten Zusammensetzung der Ribonuklease und der Ergebnisse der hier referierten Arbeit schließen die Autoren, daß 64% des Enzymmoleküls nicht direkt mit der Enzymaktivität verknüpft sind. Ferner soll das „aktive Zentrum" nahe dem C-terminalen Ende lokalisiert sein.

W. Stamm (Basel)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Wilson, L. G. und L. H. McDermont (Defence Res. Chem. Labs., Ottawa, Canada). **Die Struktur künstlicher Graphite, wie sie sich aus röntgenographischen, elektronenmikroskopischen und Adsorptionsuntersuchungen ergibt.** (Can. J. Chem. **35**, 15–20, 1957.)

Drei künstliche Graphite wurden mit Röntgenstrahlen, dem Elektronenmikroskop und durch Adsorptionsverfahren untersucht. Aus den Adsorptionsisothermen und den Röntgendiagrammen wurden ihre Oberflächen berechnet. Nach beiden Verfahren ergab sich die gleiche Größenordnung, wobei die einzelnen Werte zwischen 18 m^2/g als unterer und 385 m^2/g als oberer Grenze für die einzelnen Graphitpartikel variierten. Die elektronenmikroskopischen Bilder stimmten qualitativ mit diesem Befund überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krehbiel, R. E. und J. W. T. Spinks (Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Oberflächenuntersuchungen unter Zuhilfenahme von Ionenaustausch-Autochromatographie.** (Can. J. Chem. **35**, 294–300, 1957.)

Zur exakten Untersuchung von Oberflächenaustauscherscheinungen wurde die Ionenaustauschautochromatographie als neues Verfahren entwikkelt. Ihre Anwendung bei der Untersuchung feindisperser Niederschläge von Strontiumsulfat wird beschrieben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Tachibana, T., K. Inokuchi und T. Inokuchi (Chemical Laboratory, Ochanomizu University, Tokyo, Japan). **Oberflächengelierung von Ovalbumin-Oberflächenfilmen an der Luft-Wasser-Grenzfläche.** (Biochim. Biophys. Acta **24**, 174–177, 1957.)

Die kritische Flächendichte der Gelbildung in monomolekularen Oberflächenfilmen von Ovalbumin zeigt bei p_H 0,2 ein Maximum. Es wird geschlossen, daß die Ausbildung der zweidimensionalen Netzstruktur vom p_H-Wert der Lösung beeinflußt wird. Mit Hilfe einer bereits früher beschriebenen Methode (Bestimmung der Deformation-Zeit-Kurve unter Anwendung eines konstanten Schubes) wurde die Änderung des Fließverhaltens dieser Filme beim Altern untersucht. Der große Einfluß von organischen Additives auf die Viskoelastizität der Filme wird auf Komplexbildung mit den Proteinmolekülen zurückgeführt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Linthon, M. und K. L. Sutherland (Division of Industrial Chemistry, Melbourne, Australia). **Über das Zusammenfließen kleiner Tröpfchen.** (J. Coll. Sci. **11**, 391–397, 1956.)

Tröpfchen, die auf der Oberfläche der gleichen Flüssigkeit, aus der sie bestehen, schwimmen, wurden beobachtet und ihre Lebensgeschichte gefilmt. Das Zusammenfließen der Tröpfchen mit der Flüssigkeit wird durch ein Luftpolster verzögert, das zwischen Tröpfchen und Flüssigkeitsoberfläche eingeschlossen ist. Diese Verzögerung ist proportional der Tröpfchengröße. Beim Zusammenstoß zweier Tröpfchen fließen diese rasch zusammen, wenn ihr Durchmesser unter 0,05 Mikron ist, dagegen verläuft der Stoß häufig elastisch ohne Zusammenfließen bei Tröpfchendurchmessern über 0,1 Mikron.

H. W. Georgii (Frankfurt a. M.)

van Voorhis, J. J. (Univ. of Michigan, USA). **Die freie Energie für das Eintauchen eines nichtporösen SiO_2-Pulvers; Änderung der freien Oberflächenenergie von kieselsäurehaltigen Substanzen gegenüber den Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten, bestimmt nach einer Adsorptionsmethode.** (Diss. Abstr. **17**, 49–50, 1957; Dissertation 1956, 333 S.)

Nichtporöses SiO_2-Pulver wurde unter zwei verschiedenen Drucken zusammengepreßt. Die dabei gebildeten Pfropfen wurden dann analog von porösen Adsorbentien verwendet, wobei sich die beiden Proben hinsichtlich Dichte, Porosität, Porenvolumen, dem durchschnittlichen Porenradius und der spezifischen Oberfläche unterschieden. Hiermit wurden die Adsorptionsisothermen für 11 verschiedene Flüssigkeiten aufgenommen. Es ergaben sich reproduzierbare Werte für die freie Eintauchenergie bei beiden Proben, die mit bekannten Literaturwerten übereinstimmen. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode. Bei einer Vergleichsuntersuchung ergab sich 74,5 erg/cm^2 als freie Eintauchenergie für die Adsorption von Benzol an losem Silica-Pulver gegenüber 49,6 erg/cm^2 für die hergestellte poröse Probe. Dieser Befund stellt die veröffentlichten Daten für nichtporöse Substanzen stark in Frage. Es wurde gezeigt, daß sich die Änderungen der freien Energie (für Eintauchen, sowie des anfänglichen Spreitungskoeffizienten und der Adhäsionsarbeit) durch Anwendung der Gibbschen Adsorptionsgleichung auf dichtgepreßte Substanzproben ermitteln lassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Craig, R. G. (Univ. of Michigan, USA). **Eintauchenergie von Graphitpulvern mit verschiedenen Flüssigkeiten: Änderungen der freien Oberflächenenergie an Festkörpern, bestimmt durch eine Ad-**

sorptionsmethode. (Diss. Abstr. **17**, 43–44, 1957; Dissertation 1955, 188 S.)

Die zur Bestimmung der Änderung der freien Oberflächenenergie während der Adsorption, bzw. der Eintauchenergie von Flüssigkeiten an nichtporösen Pulvern, entwickelte Methode besteht im Zusammendrücken eines freifließenden nichtporösen Pulvers zu einem porösen, kapillarendurchzogenen Pfropfen. Letzterer besteht aus Graphit und wirkt notwendigerweise als festes Gel, obgleich er während des Adsorptionsprozesses nicht unter Kompression steht. Deshalb gestattet die Aufnahme der kompletten Adsorptionsisotherme eines Adsorbates an diesen freibeweglichen porösen Propfen und die Anwendung der Adsorptionsgleichung nach Gibbs die Berechnung der Änderung der freien Oberflächenenergie während der Adsorption, bzw. der Eintauchenergie.

Die für die Adsorption organischer Dämpfe an Graphitpfropfen erhaltenen Daten wurden entsprechend der einfachen linearen BET-Gleichung aufgetragen, wobei sich im Anwendungsbereich der BET-Theorie Übereinstimmung mit der Gleichung ergab. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Flood, E. A. (Div. Pure Chem., Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Zug und Spannung in den Systemen Adsorbens-Adsorbat.** (Can. J. Chem. **35**, 48–60, 1957.)

Adsorbate wirken als Einkomponentenkomplexe, d. h. sie verhalten sich als einzelne Substanzen in komplexen Kraftfeldern; so können die mittleren Spannungsintensitäten auf die Volumen von Adsorbat und Adsorbens aus den Daten der Adsorptionsisotherme berechnet werden. Sind die Oberflächenpotentiale im Mikroporensystem eines porösen Adsorbens statistisch unabhängig von der Porenstruktur, so können die mittleren Intensitäten des linearen Zuges auf die Substanz mit dem volumetrischen Mittelwert durch eine Gleichung verbunden werden, in die ein Strukturfaktor eingeht, der von Art und Druck des adsorbierten Gases unabhängig ist.

Die Dehnung eines Aktivkohlestäbchens bei Adsorption wurde untersucht. Die Meßdaten lassen vermuten, daß die Potentiale der Kapillarsysteme nicht strukturunabhängig sind. Ein empirischer Wechselwirkungsfaktor wird eingeführt, und die sich ergebende halbempirische Gleichung beschreibt innerhalb der Versuchsfehler die Daten wahrscheinlich hinreichend genau. Die Ergebnisse deuten an, daß in Fällen starker Adsorption die Adsorptionspotentiale dickwandiger Kapillarbezirke größer sind als die von dünnwandigen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Inagaki, H. (Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Bemerkung über das Donnan-Membrangleichgewicht in Lösungen von polymerem Salz, die Fremdsalze enthalten.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 115–117, 1957.)

Bei einem Membrangleichgewicht wird die Zahl der permeierenden (freien) Ionen, die zusammen mit den polymeren Ionen vorliegen, abnehmen, im Gegensatz zum Falle, wo keine Assoziation auftritt, da ein Teil der zugesetzten Ionen entweder gebunden ist oder in der Ionenwolke des Polyelektrolytions immobilisiert ist. Es wird versucht, das osmotische Gleichgewicht theoretisch auf der Grundlage der Donnan-Methode zu erfassen, wobei formell einfache Ionenassoziation berücksichtigt wird. Hier ergibt sich, daß der so gewonnene Ausdruck für den osmotischen Druck identisch mit dem von anderen Autoren für den einfachen Fall abgeleiteten wird, wenn man die Zahl der Äquivalente an Polyelektrolyt mit einem bestimmten Faktor multipliziert, dessen Bedeutung aus der Oosawa-Jmai-Kagawa-Theorie (J. Polymer Sci. **13**, 93, 1954) über die einfache Ionenassoziation diskutiert wird. Zum Erreichen von Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist es jedoch notwendig, daß diese auf den Fall höherer Polymerenkonzentrationen erweitert wird. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Freyberger, W. L. und P. L. de Bruyn (Dept. of Metallurgy, Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass. USA). **Die elektrische Doppelschicht bei Silbersulfid.** (J. Phys. Chem. **61**, 586–592, 1957.)

Die Adsorptionsdichte von Silber- und Sulfidionen wurde an der Grenzfläche Silbersulfid/Lösung als Funktion von Ag-Konzentration und Ionenstärke verfolgt. Es zeigte sich, daß das Potential dieses Systems durch Ag^+ und S^{2-} bestimmt wird. In Lösungen mit Natriumazetat und Natriummetaborat ergab sich für Ag_2S der ungeladene Zustand bei $p_{Ag} = 10$. Dieser ist unabhängig von der Konzentration der HS^-, wenn diese weniger als 10^{-9} Mol/l beträgt, sowie vom p_H-Wert (im Bereich zwischen $p_H = 4{,}7$ und $p_H = 9{,}2$). Aus den Adsorptionsdaten wurde der Betrag der Änderung der freien Energie an der Grenzfläche Substanz/Flüssigkeit bei verschiedenen p_{Ag}-Werten berechnet, ebenso die jeweilige Größe der differentiellen Kapazität der Doppelschicht. Außer bei hoher positiver Polarisation der Oberfläche sind diese größenordnungsmäßig gleich denen für AgJ.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oda, Y. und T. Yawataya (Res. Lab. of Asahi Glass Co. Ltd. 2, Benten-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, Japan). **Verteilung und Verhalten von Wasser in Kationenaustauschermembranen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 213–218, 1957.)

Für einen Mechanismus der Elektroosmose durch Ionenaustauschermembranen hindurch wurde vorausgesetzt, daß sich (1) die Hydratationshülle der beweglichen Ionen mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Ionen bewegt und (2) das sonstige Wasser innerhalb der Harzphase durch die gegen die Elektroden wandernden Ionen gebremst wird. Der makroskopisch als Elektroosmose beobachtbare Effekt resultiert aus diesen beiden Wirkungen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die Beweglichkeiten des Lösungsmittelwassers relativ zu den der Kationen aus Messungen der elektroosmotischen Eigenschaften der Kationenaustauschermembran im Gleichgewicht mit verschiedenen Konzentrationen von LiCl-, NaCl-, KCl-, NH_4Cl-, CsCl- und HCl-Lösung berechnet. Zusätzlich wurde aus diesen experimentellen Daten der Umfang der Hydratation des fixierten Sulfonations zu 1,5–3,5 Mole pro Äquivalent ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Buzágh, A. und S. Rohrsetzer (Inst. f. Kolloidchemie u. Kolloidtechnologie der L.-Eötvös-Universität, Budapest VIII, Puskin u. 11–13). **Über den Einfluß der Tieftemperatur auf die Eigenschaften der Kolloide. I. Über den Einfluß des Ge-**

frierens auf die Stabilität der Sole. (Acta Chimica Acad. Sci. Hungariae **10,** 427–446, 1957.)

Die Einwirkung des Gefrierens auf die Stabilität verschiedener, vorwiegend anorganischer Hydrosole wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß die untersuchten Sole beim Gefrieren (—15°) je nach Art des dispersen Anteiles und der Herstellungsweise entweder keine Änderung zeigen oder eine reversible oder irreversible Koagulation erleiden. Desaggregation war in keinem Falle zu beobachten. Durch die Art des solbildenden Elektrolyten kann der Grad der Widerstandsfähigkeit gegenüber der Kälteeinwirkung beeinflußt werden. Beim Gefrieren wird die vielfach auftretende Aggregation des dispersen Anteiles nicht so sehr durch Eiskristallbildung und Konzentrationszunahme der koagulierend wirkenden Solbestandteile, als vielmehr durch die Konstitutionsänderung der Solvathülle und des Dispersionsmittels hervorgerufen. Es wird auf die Bedeutung der Kontinuitätstheorie der Solstabilität von Wo. Ostwald und A. Buzágh, d. h. auf die Notwendigkeit der strukturellen Einheitlichkeit von dispersem Anteil und Dispersionsmittel für die Solstabilität in diesem Zusammenhang hingewiesen. Die aus den Solen durch Gefrieren und Ultrafiltration ausgeschiedenen Niederschläge von dispersem Anteil sind unabhängig von der Art des Aggregationsmechanismus und durch die Kraftwirkungen zwischen den bereits aggregierten Teilchen bestimmt. Das Gefrieren kann sich manchmal fördernd auf die Peptisation auswirken und somit auf diesem Umwege auch bei den anorganischen, nur schwach hydrophilen Kolloiden Desaggregation bewirken. Diese Wirkung tritt insbesondere bei mittlerer Konzentration des Peptisators bei konstanten Gelmengen und – bei mittleren Gelmengen – bei konstanter Peptisatorkonzentration auf. Der Effekt wird auf die Konzentrationserhöhung des Peptisators in den nichtgefrorenen Solvathüllen zurückgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Buzágh, A. und S. Rohrsetzer (Inst. f. Kolloidchemie u. Kolloidtechnologie der L.-Eötvös-Universität, Budapest VIII, Puskin u. 11–13). **Über den Einfluß der Tieftemperatur auf die Eigenschaften der Kolloide. II. Über den Einfluß der Tieftemperaturbedingungen auf das Verhalten der Kolloidlösungen.** (Arch. Chimica Acad. Sci. Hungariae **10,** 447–455, 1957.)

Am Beispiele von Eisenhydroxyd- und Berlinerblausolen wurde der Einfluß der „Tieftemperaturbedingungen" auf das Verhalten der Sole beim Gefrieren untersucht. Die Zeit der Einwirkung der Tieftemperatur hat bei den hochstabilen (d. h. nicht koagulierbaren) und bei den irreversibel koagulierbaren Solen keinen Einfluß auf die koagulierte Menge. Die Sole, die beim Gefrieren reversibel koagulieren, wie z. B. die Eisenhydroxydsole mittlerer Stabilität, zeigen im gefrorenen Zustand eine Alterung, die sich in der Zunahme des Koagulationsgrades im Laufe der Zeit äußert. Der Alterungseffekt ist auf die Umkristallisation und Vergröberung der Eiskristalle zurückzuführen. Durch wiederholtes Gefrieren läßt sich der Koagulationsgrad nur bei Solen erhöhen, die im gefrorenen Zustande eine zeitliche Strukturänderung, d. h. Alterung, erleiden. Die alternden Sole lassen sich durch wiederholtes Gefrieren fraktionieren. Während die Endtemperatur des Gefrierens praktisch ohne Einfluß auf die Koagulation ist, wirkt sich die Kühlgeschwindigkeit auf die koagulierte Menge des dispersen Anteiles aus, und manchmal auch auf die Morphologie der ausgeflockten Niederschläge (so bei Eisenhydroxydsolen).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kharin, S. E. und I. V. Čajkovskaja (Technologisches Institut der Nahrungsmittel- und Gefrierindustrie Odessa). **Kinetik der Koagulation von Schwefelsolen.** (Kolloidnyj Žurnal **18,** 350–361, 1956.)

Die durch Zusatz der Chloride ein-, zwei- und dreiwertiger Kationen ausgelöste langsame Koagulation elektronegativer Schwefelsole wird beschrieben. Je höherwertig die Kationen sind, um so schmäler ist das Konzentrationsgebiet, worin Koagulation hervorgerufen wird. Die koagulationsauslösenden Chloridkonzentrationen einwertiger Kationen erwiesen sich als um so höher, je geringer die Ionenbeweglichkeit war. Dieser Umstand deutet auf eine Komplizierung des Koagulationsvorgangs durch eine Änderung der Ionenverteilung in ionisierten Teilchenatmosphären mit Elektrolytzusatz. Eine Methode wird angegeben, wie man die schnelle und die langsame Koagulation rechnerisch erfassen kann. Die scheinbare Aktivierungsenergie der langsamen Schwefelsolflockung liegt bei 2–3 kcal/Mol. Die höchsten Elektrolytkonzentrationen mit Gegenionen verschiedener Wertigkeit, die die größten Anfangsgeschwindigkeiten bei der Flockung hervorrufen, haben fast gleiche Aktivitätskoeffizienten für sehr unterschiedliche Konzentrationen, nämlich 0,73. Diese Ergebnisse bestätigen die Regel von Wo. Ostwald, wonach die Solflockung bei konstantem Aktivitätskoeffizienten des die Flockung auslösenden Elektrolyten abläuft. Dies gilt jedoch nur für die schnelle Flockung. Bei der langsamen Flokkung erweist sich die Anfangsgeschwindigkeit des Vorgangs als Funktion des Aktivitätskoeffizienten des die Koagulation auslösenden Elektrolyten.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Roy, R. S. (Chem. Dept., Khallikote Coll., Berhampur, Orissa, Indien). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an wäßrigen Stearinsäurelösungen.** (J. Ind. Chem. Soc. **34,** 213–216, 1957.)

Die kataphoretischen Geschwindigkeiten von Stearinsäurepartikeln bei Raumtemperatur (25 ± 2°) wurden in verschieden konzentrierten n-Butylguanidinsulfatlösungen bei Verwendung einer Mikro-Elektrophorese-Küvette gemessen. Weiter wurde die Geschwindigkeitsänderung nach verschiedenen Zeitintervallen bestimmt. Die sich ergebende ungewöhnliche Kurve beim Auftragen der Geschwindigkeiten gegen die Konzentration erklärt man durch die Annahme, daß die bei der Dissoziation der Säure freiwerdenden H^+-Ionen den äußeren Belag der Doppelschicht bilden und ferner die kolloidalen Partikel von Wassermolekeln oder Hydrosphären umgeben sind, die ihre Bewegungsfreiheit einschränken.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

La Mer, V. K., R. H. Smellie jr. und P. K. Lee (Dept. of Chem., Columbia Univ., New York 27, N. Y., USA). **Flockung, Absitzen und Filtration von Phosphatschlämmen. IV. Flockung durch Gummis und Polyelektrolyte und ihr Einfluß auf die Filtrationsgeschwindigkeiten.** (J. Coll. Sci. **12,** 230–239, 1957.)

Untersucht wurde die Eignung einer großen Anzahl von Gummis und Polyelektrolyten als Koagulatoren zur Verbesserung von Flockung und

Filtration bei Phosphatschlämmen. Die einzelnen Prozeduren, wie u. a. die Art des Koagulatorzusatzes oder die Herstellung von Vorratslösungen für diese Substanzen, werden eingehend diskutiert. Bei sämtlichen verwendeten Koagulatoren tritt ein Flockungsmaximum und somit auch eine optimale Filtrationsgeschwindigkeit innerhalb eines sehr engen Konzentrationsbereiches des Flockungsmittels auf, was in analoger Weise bereits früher an Stärken beobachtet wurde. Die Ergebnisse mit den 12 besten Koagulatoren (von etwa 150 untersuchten) wurden zusammengestellt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tamamushi, B. (Chem. Inst., Fakultät der allgemeinen Bildung, Universität Tokyo, Japan). **Das Altern des Vanadinpentoxyd-Sols bei erhöhten Temperaturen.** (Sci. Papers Coll. Gen. Educ. (Kyoyo-Gakubu), Univ. Tokyo, **6**, 37–44, 1956.)

Das Altern von V_2O_5-Sol wurde bei erhöhten Temperaturen (90–100°) durch Verfolgung von Viskosität, Leitfähigkeit und Teilchengröße untersucht. Durch Behandlung des Sols mit einem Ionenaustauscher wurde festgestellt, daß H_3O^+ das Kristallwachstum beschleunigt, während OH-Ionen hemmend wirken. Ein möglicher Mechanismus der Alterung wird diskutiert, nach welchem VO_3^- und H_3O^+ aus dem Dispersionsmedium an aktiven Stellen frisch gebildeter Kolloidkristalle adsorbiert werden, so daß die Kolloidkristalle fadenförmig anwachsen. Der Temperaturanstieg wirkt sich wahrscheinlich in einer Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen, sowie ihrer Beweglichkeit an der Grenzfläche des Kolloidkristalles aus. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peter, S. und J. Stolle (Inst. f. phys. Chem., TH., Hannover). **Die Strukturviskosität thixotroper Suspensionen, insbesondere Bentonitsuspensionen.** (Z. phys. Chem., N. F. **11**, 251–266, 1957.)

Die Fließkurven von Bentonitsuspensionen verschiedener Konzentration wurden bei 20° aufgenommen. Die bei den Suspensionen höherer Konzentrationen erhaltenen Kurven zeigen ein Schubspannungsminimum, das sich mit steigender Konzentration nach höheren Schergeschwindigkeiten verschiebt. Diese Beobachtung wird durch die Annahme eines Aggregationsgleichgewichtes gedeutet, das sich mit der angewandten Schergeschwindigkeit verschiebt. Drei verschiedene Fließkurventypen sind bei thixotropen Suspensionen möglich. Diese hängen davon ab, ob die Gelfestigkeit größer, kleiner oder gleich der Bingham-Fließgrenze ist. Zum ersteren Typus gehören die untersuchten Bentonitsuspensionen, zum zweiten die üblicherweise als plastische Körper bezeichneten Systeme und zum letzten der sogenannte idealplastische Körper.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Jamieson, J. A. (Stanford Univ., USA). **Ein bakteriologisches Verfahren zur experimentellen Untersuchung von Alterung und elektrostatischer Fällung submikroskopischer Aerosole aus ionisierten Atmosphären.** (Diss. Abstr. **17**, 877, 1957; Dissertation 1957, 190 S.)

Eine empfindliche Methode zur Verfolgung des Verhaltens von Aerosolen, deren Partikel zu klein und ungenügend konzentriert sind, wurde entwickelt. Dabei dient Bakteriophage als Indikator, wodurch die Empfindlichkeit radioaktiver Verfahren erreicht wird. Der Virus ermöglicht die Feststellung von Variationen in der elektrischen Ladung von Aerosolpartikeln, wenn diese kleinen Konzentrationen von einpolaren Luftionen ausgesetzt sind. Bakteriophage greift nämlich empfängliche Bakterien an und ihre Gegenwart zeigt sich in kleinen Löchern innerhalb einer sonst homogenen Bakterienkultur. Im Gegensatz zu einer radioaktiven Analysenmethode erfährt dabei die umgebende Luft keinerlei Beeinflussung.

Untersucht wurden Teilchen mit durchschnittlichen Radien von 0,2–0,5 μ, und die Resultate lassen erkennen, daß Ent- und Aufladung der Teilchen bei Ionendichten von 1000–10000 Ionen pro Kubikzentimeter nur langsam erfolgt. Kleine Einflüsse auf die Geschwindigkeiten der elektrostatischen Fällung sind anscheinend festzustellen, jedoch liegen auch einige Hinweise dafür vor, daß durch den Einfluß geringer Ionendichten die mittlere Ladung des Aerosols reduziert werden kann, jedoch höhere Ionendichten tatsächlich Aufladung der Teilchen hervorrufen können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Kehren, M. und M. Rösch (Textilprüfanstalt M.-Gladbach-Rheidt und Textilchemisches Laboratorium der Firma Chemische Fabrik Stockhausen & Cie, Krefeld). **Über ein Feinstruktursystem monosubstituierter Polyäthylenoxydderivate.** (Melliand Textilber. **38**, 96–99, 191–196, 319–321, 1957.)

Aus röntgenographischen Untersuchungen einer Reihe von Alkylpolyglykoläthern mit verschiedenen Längen der Alkyl- und Polyglykolketten wird abgeleitet, daß bei kurzen Polyglykolketten diese in Zickzackstruktur vorliegen, daß aber bei ihrer Verlängerung ein gradueller Übergang in die Staudingersche Mäanderstruktur erfolgt. Bei Anwesenheit von Wasser wird die Ausbildung der Mäanderstruktur begünstigt. Einzelheiten der Molekülanordnung, sowie Resultate anderer Autoren, insbesondere an Alkylphenolpolyglykoläthern, werden diskutiert. Als Ursache der Mäanderbildung werden für wasserfreie Systeme vorwiegend Dipolkräfte zwischen den O-Atomen und den Methylengruppen angesehen. H. Lange (Düsseldorf)

Hutchinson, E. und L. Winslow (Dept. of Chem., Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Die EMK galvanischer Ketten mit Dodecylammoniumchlorid.** (Z. phys. Chem., N.F. **11**, 165–181, 1957).

Die Temperaturabhängigkeit der EMK, sowie ihre Beeinflussung durch Salzsäurezusatz wurde an einer galvanischen Kette mit Dodecylammoniumchlorid untersucht. Aus den Ergebnissen schließt man auf eine Analogie zwischen Micellen- und Phasenbildung. Berechnungen der hier auftretenden Energieänderungen lassen in den Micellen von Dodecylammoniumchlorid einen höheren Organisationsgrad vermuten, als er von den Alkylsulfaten bekannt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sasaki, H., S. Saito und H. Okuyama (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Untersuchungen an Mizellen. II. Die Beziehung zwischen der Konzentration einer grenzflächenaktiven Substanz und der Mizellenkonzentration in wäßrigen Lösungen von grenzflächenaktiven Agenzien.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 186–190, 1957.)

Aus der Verschiebung der π-Bande im Absorptionsspektrum, die durch die Assoziation von in der wäßrigen Lösung einer grenzflächenaktiven Substanz solubilisiertem Azobenzol bedingt ist, wird geschlossen, daß in einem bestimmten, ziemlich weiten Konzentrationsbereich der grenzflächenaktiven Verbindung die Mizellenkonzentration konstant ist und nur die Anzahl derjenigen Moleküle mit wachsendem Anteil des Paraffinkettensalzes zunimmt, die die einzelnen Mizellen bilden. Die auf spektralanalytischem Wege ermittelte Anzahl der Moleküle in der Mizelle stimmt gut mit den früher für geringere Konzentrationen der grenzflächenaktiven Verbindungen ermittelten Werten überein. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Nejmark, I. E. und I. B. Slinjakova (Inst. für Physikal. Chemie d. Akad. d. Wissensch. der Ukrainischen SSR, genannt L. V. Pisarževskij-Inst., Kiew). **Der Einfluß der Kationen und des p_H von Kieselsäure-Hydrogelen auf die Struktur des trockenen Silikagels.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 219 bis 226, 1956.)

Die p_H-Änderung eines aus Solen erhaltenen Kieselsäure-Hydrogels bis 5 wirkt sich nicht auf die Struktur des trockenen Kieselsäuregels aus. In Gegenwart von Kationen verändert sich die Struktur des erhaltenen Silikagels beim Übergang von p_H 4,5–5,0 auf 8 allmählich im Sinne einer Porenerweiterung. Durch Variation des p_H im Hydrogel läßt sich die Porenstruktur des Silikagels in weiten Grenzen regeln. Die Versuchsergebnisse werden vom Standpunkt des Wasserstoffionenaustauschs zwischen den Kieselsäuremizellen und dem umgebenden schwach sauren, neutralen oder alkalischen Milieu erklärt.
K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Michaeli, J. und A. Katchalsky (The Weizmann Institut of Science, Rehovot, Israel). **Potentiometrische Titration von Polyelektrolyt-Gelen.** (J. Polymer Sci. **23**, 683–696, 1957.)

Die Abhängigkeit des Ionisationsgrades stark gequollener, vernetzter Polyelektrolytgele (die in Salzlösung eingetaucht sind) vom p_H-Wert der äußeren Gleichgewichtslösung wurde untersucht. Eine potentiometrische Gleichung wird theoretisch abgeleitet, in die ein Ausdruck für ideales Verhalten, einer für das Donnan-Gleichgewicht und ein solcher eingehen, der die polyelektrolytischen, elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt. Messungen wurden mit Polymethacrylatgelen in Lösungen von LiCl, NaCl oder KCl ausgeführt. Dabei ergab sich bei den verschiedenen Kationen kein Unterschied im Verhalten, und die beobachtete Abhängigkeit der Titrationskurven von der Ionenstärke, dem Verzweigungsgrad und dem Quellungszustand wird durch die Theorie zufriedenstellend erfaßt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Holzapfel, L. und K. Schriever (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Resonanzschwingungen in Kieselgelen I und II.** (Z. Elektrochem. **61**, 394–399, 399–403, 1957.)

Durch die Bestimmung der Resonanzfrequenz (f) gelingt es, die Alterungs- und Polymerisationsgeschwindigkeit von SiO_2-Gelen auch im nicht mehr flüssigen Aggregatzustand zu bestimmen, der mit den herkömmlichen Methoden bisher unzugänglich war. Es wird ein Versuchsgefäß beschrieben, das mit variabler Frequenz angeregt wird, wobei die sich im Gel ausbildende Eigenfrequenz gemessen wird. Die Dauerbeschallung mit dieser sich zeitlich ändernden Resonanzfrequenz übt einen beschleunigenden Einfluß auf Alterung und Orientierung der Gele aus. Der Zusammenhang zwischen f und der Zeit t ist gegeben durch $f = A \ln t + B$, wobei f proportional dem Polymerisationsgrad anzunehmen ist. A ist ein Proportionalitätsfaktor, B die Integrationskonstante. Die Konstitutionsänderungen werden durch Debye-Scherrer-Aufnahmen registriert. Die schärfere Ausbildung der innersten diffusen Interferenzen entspricht den Quarzinterferenzen bei 7,27 und 4,215 Å. Unter Dauerbeschallung stehende Gele altern schneller als kurzfristig erregte. Die Alterungsgeschwindigkeit ist abhängig von den zur Gelbildung aus Alkalisilikatlösungen verwendeten Säuren und nimmt ab von HJ zu HBr zu HCl. Durch Verwendung von sauerstoffhaltigen Säuren wird eine verstärkte Orientierung nach dem Quarzgitter, wenigstens in kleinen Bereichen, gefördert.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Patat, F. und J. Hartmann (Institut für chemische Technologie der T.H. München). **Zur Morphologie der Gefriertrocknung.** (Angew. Chem. **69**, 197–198, 1957.)

Bei der Gefriertrocknung von Lösungen faden- und kugelförmiger Hochpolymerer, niedermolekularer Zucker und anorganischer Salze wurden Trockensubstanzen mit Gerüststrukturen von teils bemerkenswerter Festigkeit erhalten, deren makroskopisches Bild in allen Fällen durch die Textur des ausfrierenden Lösungsmittels bestimmt war.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Braunitzer, G. (Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen). **Konstitutionsermittlung bei Peptiden und Proteinen.** (Angew. Chemie **69**, 189–197, 1957.)

Es wird eine Übersicht gegeben über die modernen Methoden der Konstitutionsermittlung bei Peptiden und Proteinen, und ihre erfolgreiche Anwendung wird an den Beispielen des Gramicidin-S, des Insulins und des Tabakmosaikvirus beschrieben. 83 Literaturstellen werden zitiert.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Hodgkin, D. C. und B. H. Oughton (Chemical Crystallography Laboratory, University Museum, University of Oxford, Oxford, England). **Mögliche molekulare Strukturmodelle für Gramicidin-S und ihre Beziehungen zu gegenwärtigen Vorstellungen von der Proteinstruktur.** (Biochem. J. **65**, 752–756, 1957.)

Ausgehend von dem chemischen Tatsachenmaterial und den kristallographischen und infrarotspektrographischen Daten (Abbott und Ambrose, 1953) wurden von den Autoren vier Modelle für die Konfiguration des Gramicidin-S-Moleküls zur Diskussion gestellt: 1. ein Decapeptidmodell auf der Basis der Hugginsschen α_{11}-Bandkonfiguration, 2. Pentapeptidmodelle in einer rechts- und einer linksdrehenden α-Helix, 3. ein Decapeptidmodell in der β-Faltblattstruktur von Pauling

und Corey, und 4. ein gemischtes α-β-Decapeptidmodell. Typ 3 besitzt nach Ansicht der Autoren die größte Wahrscheinlichkeit. Sollte sich diese Annahme bewahrheiten, so müßte eine weitgehende Neuinterpretation der Peptidkettenkonfiguration in Proteinen vorgenommen werden, da gewisse infrarotspektrographische Daten des Gramicidin-S in enger Beziehung zu den entsprechenden Daten don „α"-Proteinen stehen, z. B. beim Insulin. Dadurch wird die Möglichkeit angedeutet, daß auch in α-Proteinen eine Kettenfaltung wie im Modell Typ 3 für Gramicidin-S auftritt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Malm, C. J., K. T. Barkey, J. T. Schmitt und D. C. May. **Bestimmung der Acetylierbarkeit der Zellulose.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 763–768, 1957.)

Es wird der Einfluß der Herkunft des Zellulserohstoffs, seiner Reinheit seiner Vorbehandlung und seines Wassergehaltes bzw. der Intensität der vorangegangenen Trocknung auf den Verlauf der Azetylierung untersucht, wobei zwischen leicht und schwerer reagierenden Anteilen der Zellulose unterschieden wird, die sich um so deutlicher voneinander unterscheiden, je nachdem die Vorbehandlung einheitlich oder inhomogen verlaufen ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Lontie, R. und G. Beckers (Laboratory of Biochemistry, Louvain University, Belgien und St. Xavier's College, Calcutta – 16). **Die Reaktivität von Thiolgruppen in Proteinen. Teil III: Menschliches, Rinder- und Pferdeserumalbumin.** (J. Ind. Chem. Soc. **34**, 93–97, 1957.)

Die Reaktionen zwischen nativen und in Harnstofflösung denaturierten Albuminen von Mensch, Pferd und Rind mit einigen Thiolreagentien werden beschrieben. Die gefundenen Werte weichen voneinander stark ab. Diese Abweichungen beruhen u. a. auf der Inspezifität einiger Reagentien (Jodacetat, Jodacetamid, Ferricyanid). Aber auch die durch Titration mit $Ag(NH_3)_2^+$-Ionen gefundenen SH-Werte weichen von anderen Literaturangaben ab. Es werden mögliche Ursachen der Abweichungen diskutiert. Die SH-Reaktivität ändert sich durch Denaturierung nicht (Rinder-Alb.) bzw. sie nimmt ab (menschl. und Pferdealbumin). In Bezug auf andere Reaktionen sind die Albuminmoleküle dagegen sehr empfindlich gegenüber denaturierenden Einflüssen. Diese Unterschiede werden mit Hilfe des Paulingschen Helixmodells gedeutet. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Gustavson, K. H. (Garverinäringens Forskningsinstitut, Stockholm, Schweden). **Näherungsweise Ermittlung des Anteiles von Ein- und Mehrpunktbildung basischer Chromchloride durch Kollagen.** (Arkiv för Kemi **11**, 185–194, 1957.)

Die Größenordnung der Einpunkthaftung polyvalenter zweikerniger Komplexe aus wäßrigen Lösungen basischer Chromchloride wurde durch Bestimmung der Verteilung der Chloridgruppen in den gebildeten Chrom-Kollagenverbindungen ermittelt. Hier liegt das protolysierbare Chlorid in drei Formen vor: Entweder sitzen Chloridionen an den kationischen Proteingruppen oder an den Chromkomplexen, die am Kollagen haften und positiven Ladungsüberschuß besitzen, oder als Liganden innerhalb des Komplexes. Es wurde festgestellt, daß etwa 90% des Chroms aus dem Komplex $Cr_2(OH)_2Cl_4 \cdot NaCl$ jeweils an einer Karboxylgruppe des Kollagens sitzen, der Rest haftet stets an mehreren Punkten. Die Stabilisierung der Kollagenstruktur durch Verzweigung wird hier auf die Fixierung derjenigen Chromkomplexe zurückgeführt, die mehrfunktionell mit wenigstens zwei Proteinketten reagieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Charlwood, P. A. und A. Ens (Natl. Inst. for Med. Res., The Ridgeway, Mill Hill, London, N.W. 7, England). **p_H-Einfluß auf die Sedimentation von Serumalbuminen und Ovalbumin.** (Can. J. Chem. **35**, 99–101, 1957.)

Die Sedimentation von Ovalbumin und den Serumalbuminen von Mensch, Pferd und Rind wurde im p_H-Bereich zwischen 2 und 10 in der Spinco-Ultrazentrifuge untersucht. Der Sedimentationskoeffizient von Ovalbumin liegt bei kleinen p_H-Werten nur unwesentlich niedriger als bei hohen. Dieser Befund stimmt mit anderen Beobachtungen überein, nach denen die Ovalbuminmolekel eine ziemlich starre und kompakte Struktur besitzt, bei der deshalb größere Änderungen gewöhnlich irreversibel verlaufen. Bei den Serumalbuminen liegt dagegen unter $p_H = 5{,}0$ der Sedimentationskoeffizient beträchtlich niedriger als im neutralen und alkalischen Gebiet, wobei anscheinend aber das M.G. unverändert bleibt. Das Sedimentationsverhalten im Gebiete zwischen $p_H = 2{,}0$ und 5,0 wird durch reversible Quellung und Entfaltung der Moleküle gedeutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hakim, A. A. (Dept. of Med. Res., Natl. Children's Cardiac Hosp., Miami, Florida, USA). **Unterschiedliches Verhalten bestimmter Ribonukleinsäuren hinsichtlich ihres Ansprechens auf elektrophoretische Wanderung.** (J. Biol. Chem. **225**, 689 bis 697, 1957.)

Ein Verfahren zur Isolierung von Ribonukleinsäuren aus Hefe und Pankreas wird beschrieben. Dabei zerstört man die Ribonuklease bereits bei der ersten Extraktionsstufe, also bevor die Nukleinsäuren frei werden. Somit erfolgt die eigentliche Isolierung, ohne daß noch Ribonukleaseaktivität vorhanden ist.

Auf elektrophoretischem Wege wurden die so gewonnenen Ribonukleinsäuren von Hefe und Pankreas jeweils in drei verschiedene Fraktionen getrennt. Diese zeigten Unterschiede hinsichtlich der Geschwindigkeiten im Freiwerden von Mononukleotiden bei alkalischer Hydrolyse, merkliche Abweichungen im Purin-Pyrimidin-Gehalt und dem gegenseitigen Verhältnis dieser Bestandteile, wie auch sonst in der Zusammensetzung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Liener, J. E. (Dept. of Agricult. Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn. USA). **Die Bedeutung der Disulfidbindungen in Trypsin.** (J. Biol. Chem. **225**, 1061–1069, 1957.)

In 8 m-Harnstofflösung gelang die Inaktivierung von Trypsin bereits durch solche Konzentrationen an Reduktionsmitteln, die bei Abwesenheit von Harnstoff die Aktivität des Enzyms nicht angreifen. Wurde Trypsin mit Mercaptoäthanol in Gegenwart von Harnstoff behandelt, so sind 6 -SH-Gruppen nachzuweisen, die mit p-Chloromercuribenzoat reagieren. Man konnte die Aktivierung von harnstoffausgesetztem Trypsin völlig zum Verschwinden bringen, wenn nur 2 dieser -SH-Gruppen durch die Wirkung von Mercaptoäthanol in Freiheit gesetzt wurden. Die Sedimentationskonstanten S_{20}

des Systems Trypsin–Harnstoff wurden in der Ultrazentrifuge zu $0{,}98 \cdot 10^{-13}$ und $1{,}58 \cdot 10^{-13}$ bei Gegenwart bzw. Abwesenheit von Mercaptoäthanol bestimmt. Man schließt aus den experimentellen Ergebnissen, daß die Disulfidbrücken eine wesentliche Rolle für die Denaturierung des Trypsins spielen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schlichtkrull, J. (Novo Terapeutisk Laboratorium, Copenhagen, Dänemark). **Insulin-Kristalle. III. Bestimmung der rhomboedrischen Einheitszelle durch die Kombination von mikroskopischen und chemischen Untersuchungen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 291–298, 1957.)

Rinderinsulin wurde nach einer Methode umkristallisiert, die gut ausgebildete rhomboedrische Kristalle von Zink-Insulin lieferte. Während der Kristallisation wurden Proben entnommen, in denen man die Kristallbildung durch Zusatz von Zinkionen zum Stillstand brachte. In diesen wurde die kristalline Fraktion von der nichtkristallinen getrennt und ihr Anteil quantitativ bestimmt.

Durch ein spezielles mikroskopisches Auszählverfahren wurden die Volumen der Insulinkristalle in den stabilisierten Suspensionen, wie auch ihre Größenverteilung bestimmt. Aus dem Verhältnis zwischen Kristallvolumen und Stickstoffgehalt ergab die Berechnung die Dimension der Einheitszelle: $a = 50{,}7 \pm 0{,}7$ Å ($P = 0{,}95$). Das Kristallvolumen von 1 g Protein (wasser- und salzfrei) wurde zu 1,35 cm³ berechnet. Die möglichen Ursachen für die beträchtliche Differenz zwischen dem hier ermittelten und dem a-Werte der Röntgenanalyse ($a = 49{,}4$ Å) werden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schlichtkrull, J. (Novo Terapeutisk Laboratorium, Copenhagen, Dänemark). **Insulin-Kristalle. IV. Die Herstellung von Kernen, Keimen und monodispersen Suspensionen von Insulin-Kristallen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 299–302, 1957.)

Durch Gefriertrocknung erhielt man Kristallkerne, die wiederum bei Suspensionen in einer gepufferten Insulinlösung durch Wachstum Größen zwischen 1 und 2 μ erreichten. Solche eigneten sich als Keime für die Herstellung von monodispersen Kristallsuspensionen mit verschiedenen definierten Kristallgrößen (z. B. 5,25 und 40 μ).
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratky, O., B. Paletta, G. Porod und K. Strohmaier (Inst. f. phys. Chem. der Univ. Graz, Österreich und der Bundesforschungsanstalt für Viruskrankheiten der Tiere, Tübingen). **Zur Querschnittsbestimmung des Tabakmosaikvirus (TMV) mittels der Röntgen-Kleinwinkelmethode.** (Z. f. Naturforsch. **12b**, 287–292, 1957.)

Der Querschnitt des TMV wurde mittels der Röntgen-Kleinwinkelstreuung nach zwei unabhängigen Auswerteverfahren zu 167 Å ermittelt. Die Annahme einer Gestaltsform mit kreisförmigem Querschnitt und somit das Fehlen seitlicher Anisotropie konnte bestätigt werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klug, A., J. T. Finch und R. E. Franklin (Birkbeck Coll., Crystallography Lab., Univ. of London, 21, Torrington Square, London, W.C. 1, England). **Struktur des Mosaikvirus der Mohrrübe.** (Nature **179**, 683–684, 1957.)

Es wird über die ersten Auswertergebnisse einer Untersuchung der Röntgendiagramme von Mohrrübenmosaikvirus berichtet. Es konnte gezeigt werden, daß die Raumgruppensymmetrie F 4_13 beträgt und die Einheitszelle jeweils 16 Partikel enthält. Letzteres konnte auch durch Messung der Ultraviolettabsorption durch den Einkristall und Vergleich mit der bekannten Absorption des Virus in Lösung bestätigt werden. Da offensichtlich 23-Symmetrie vorliegt, enthält die einzelne Viruspartikel einen Anteil mit 12 Untereinheiten. Es wird vermutet, daß diese der Nukleinsäure des Virus zugehören, während die Proteinkomponente 532-Symmetrie besitzt. Hier entspricht die Intensitätsverteilung der Anordnung von 60 Proteineinheiten auf 60 Å von der Spitze eines Dodekaeders aus gerechnet. Auch die Betrachtung der genetischen Funktion der Nukleinsäure läßt erwarten, daß die Zahl der Untereinheiten in dieser geringer ist als in der Proteinkomponente des Virus.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haurowitz, F., R. Sowinski und H. F. Chemg (Dept. of Chem., Indiana Univ., Bloomington, Ia., USA). **Die Dissoziation von Antigen-Antikörper Präzipitaten.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1882 bis 1888, 1957.)

Bei einer Reihe von Antigen-Antikörper-Systemen, in denen Azoproteine als Antigene wirkten, wurde der unlösliche Antigen-Antikörper-Komplex in einer 0,9%igen Salzlösung suspendiert. Bei Anwendung von radioaktiv markiertem Antigen (Ag) oder Antikörper enthielt der Salzextrakt der Präzipitate Antikörperprotein, jedoch keine wesentlichen Mengen an Antigen, und zwar war bei 25° mehr Antikörper im Extrakt nachzuweisen als bei 3°. Man nimmt folgenden Reaktionsverlauf an:

$$Ag_x\ Ak_{y(P_z)} \rightleftarrows Ag_x\ Ak_{y-z(P_z)} + zAk_{(Sol)}.$$

Die Antikörperkonzentration in Salzextrakten wurde bestimmt, ferner die Berechnung verschiedener x/y-Verhältnisse durchgeführt. Für die Kombination von Ak mit verschiedenen Antigen-Antikörper-Komplexen beträgt ΔF annähernd — 8 bis — 10 kcal pro Mol Antikörper. Der Entropiewert für die Kombination ist positiv; er ist in der Gleichgewichtszone niedriger als bei Überschuß einer der beiden Komponenten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Christiansen, J. A., C. E. Jensen und K. Marcker (Universitetets fysik-kemiske institut, Copenhagen, Dänemark). **Assoziation von kristallisiertem Rinderserumalbumin.** (Acta Chem. Scand. **11**, 402–403, 1957.)

Mit Hilfe eines geeigneten Osmometers (J. A. Christiansen und C. E. Jensen, Acta Chem. Scand. **7**, 1247, 1953), das die Messung bereits 15 Minuten nach Einfüllen der Lösung gestattet, wurde bei $p_H = 4{,}64$ (dem isoelektrischen Punkt von RSA) mit frisch bereiteten Lösungen das Molekulargewicht des Rinderserumalbumins zu 270×10^3 bestimmt, was auf die Aggregation von jeweils 4 Einzelmolekülen hindeutet. Es konnte weiter gezeigt werden, daß das M.G. mit der Zeit abnimmt und die Geschwindigkeit der Depolymerisationsreaktion mit der Temperatur ansteigt. Ferner ergab sich, daß der osmotische Druck eine Stunde nach Auflösung des Proteins stark vom p_H-Wert abhängt (Minimum am isoelektrischen Punkt) und die Acidität ungepufferter Lösungen von RSA mit fortschreitender Zeit zunimmt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Felsenfeld, G., D. R. Davies und A. Rich (Section on Phys. Chem., Natl. Inst. of Mental Health, Bethesda 14, Md., USA). **Bildung eines dreisträngigen Polynukleotidmoleküls.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2023–2024, 1957.)

Die Assoziationsreaktion zwischen zwei synthetischen Polyribonukleotiden, Polyadenylsäure und Polyuridylsäure, in wäßriger Lösung wurde näher untersucht. Dabei wurden die gegenseitigen Anteile der beiden Komponenten variiert, während ihre Gesamtkonzentration gleichblieb. Die optische Dichte der entstehenden Komplexe ist bei 259 mμ geringer als bei der reinen Komponente; das Dichteminimum tritt bei maximaler Komplexbildung auf. In manchen Fällen wich die Funktion in der Nähe des Minimums etwas von der Geradlinigkeit ab, was durch die Bildung eines neuen Komplexes gedeutet wird, der zwei Polyuridylsäurestränge je Polyadenylsäurestrang enthält. Man nimmt an, daß das ursprünglich zweisträngige Molekül dabei nochmals einen Polyuridylsäurestrang aufgenommen hat, der nunmehr die Höhlung der Helix ausfüllt. Diese Vorstellung wird an Hand weiterer experimenteller Hinweise diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blombäck, B. und J. Yamashina (Chem. Dept. II, Karolinska Institutet, Stockholm, Schweden). **Die Bestimmung der N-terminalen Aminosäuren während des Übergangs von Fibrinogen in Fibrin.** (Acta Scand. Chem. **11**, 194–195, 1957.)

Die N-terminalen Aminosäuren wurden in Fibrinogen und Fibrin bestimmt, sowie bei der Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin durch Thrombin. Glutamin, Glutaminsäure und Tyrosin wurden als N-terminale Aminosäuren in Fibrinogen, Glykokoll und Tyrosin dagegen in Fibrin festgestellt. Ein Mol Glutamylreste (Amid + Säure) und ein Mol Tyrosylreste treffen auf etwa $1{,}7 \cdot 10^5$ g Fibrinogen und zwei Mole Glykokoll- und ein Mol Tyrosylreste auf die entsprechende Fibrinmenge. Da das M.G. des Fibrinogens zu $3{,}4 \cdot 10^5$ bestimmt wurde, werden anscheinend zwei Glutamylreste im Fibrinogenmolekül durch vier Glykokollreste unter der Wirkung des Thrombins ersetzt. Aus den experimentellen Ergebnissen, die auch die Verfolgung der Thrombinproteolyse mittels Lichtstreuungsmessungen einschlossen, folgert man, daß die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin die Bildung von löslichem Fibrin einschließt, das dann zu unlöslichem Fibrin polymerisiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Porath, J. (Inst. of Biochem., Univ. of Uppsala, Schweden). **Einige Ionenaustauscher aus geringsubstituierter Zellulose und ihre Anwendung in der Chromatographie.** (Arkiv för Kemi **11**, 97–106, 1957.)

Die präparative Gewinnung von Sulfomethyl- und Sulfoäthylzellulose wird beschrieben. Ihre Eignung, wie auch die von Triäthylaminoäthylzellulose, für chromatographische Untersuchungen wurde an der Trennung einer Reihe von Enzymen und Hormonen geprüft. Die Struktur läßt ihre besondere Eignung für die Adsorption von Proteinen vermuten. Wegen des stark sauren Charakters der Sulfonsäure-Ionenaustauscher auf Zellulosebasis tritt bei geringen pH-Änderungen (einige Zehntel) bei Adsorptions-/Desorptionsprozessen nur eine unbedeutende Verschiebung im Adsorptionsgleichgewicht ein, wenn die Ionenstärke konstant bleibt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koshland, D. E. jr. und M. J. Erwin (Biol. Dept., Brookhaven Natl. Lab., Upton, L. I., N. Y., USA). **Enzymkatalyse und Enzymspezifität – Kombination von Aminosäuren an der aktiven Stelle von Phosphoglucomutase.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2657–2658, 1957.)

Eine im aktiven Bereich mit ^{32}P-markierte Phosphoglucomutase wurde auf verschiedenem Wege abgebaut, und die 7 radioaktiven Phosphopeptide isolierte man durch Ionenaustausch und Papierchromatographie. Dabei ergaben sich in jedem Falle die gleichen Reihenfolgen der Aminosäuren wie in Chymotrypsin (Asp-Ser-Gly-Glu-Ala-Val) bis zum 6. Aminosäurenrest. Diese Parallele zwischen einem spezifisch Peptidbindungen spaltenden Enzym und einem solchen, das Phosphat zwischen Kohlehydratmolekülen überträgt, ist sicher kein Zufall und verträgt sich mit der Annahme, daß der Mechanismus der Peptidspaltung bei den einzelnen Enzymen trotz verschiedener Spezifität gleich verläuft. Weiter berechtigt dieser Befund zu weitgehenden Schlußfolgerungen über den Zusammenhang zwischen Enzymstruktur und -wirkung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tonomura, Y., F. Morita und K. Yagi (Res. Inst. for Catalysis and Chem. Dept., Fac. of Sci., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan). **Kombination von Pyrophosphat mit Actomyosin, untersucht durch Änderung der Lichtstreuung.** (J. Phys. Chem. **61**, 605–609, 1957.)

Die Abnahme der Streuintensität von Actomyosinlösung durch Pyrophosphat wurde quantitativ bei Gegenwart von Mg^{2+} und Ca^{2+} über einen weiten Konzentrationsbereich dieser Kationen und von Pyrophosphat verfolgt. Aus den Ergebnissen schließt man auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten zwischen Pyrophosphat und Actomyosin: einmal kann eine direkte Bindung zwischen Pyrophosphat und dem Protein erfolgen, dann besteht weiterhin noch die Wahrscheinlichkeit für eine mittelbare Bindung über das am Protein adsorbierte Kation.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Champagne, M. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Beitrag zur Untersuchung der Morphologie von Serumalbumin in verdünnter Lösung. I. Serumalbumin am isoelektrischen Punkt.** (J. Chim. Phys. **54**, 378–392, 1957.)

Im Rahmen eines Übersichtsreferates werden die einzelnen Verfahren zur Bestimmung von Masse, bzw. Größe und Gestalt von Makromolekülen in Lösung (beruhend auf Viskosität, Diffusion, Sedimentation und Lichtstreuung der Lösungen) besprochen. Ein Korrekturverfahren für die Berücksichtigung von schweren Komponenten als Verunreinigung in den Analysenlösungen wird diskutiert und für die Ermittlung von wahrer Größe des Moleküls und Partikelgewicht beim Serumalbumin angewandt, wobei sich für letzteres ein Wert von 66400 ergab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sharples, A. (British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, 22). **Die Hydrolyse von Zellulose und ihre Beziehung zur Struktur.** (Trans. Far. Soc. **53**, 1003–1013, 1957.)

Gegenstand der Untersuchung war die Frage, ob reaktionsfähige Bindungen (zwischen den Monomeren) nur im amorphen Anteil oder auch an der

Kristallitoberfläche vorkommen. Aus reaktionskinetischen Untersuchungen der Hydrolyse von Zellulose, Zellobiose und vorhydrolysierter Zellulose wird der Schluß gezogen, daß die Oberfläche der Kristallite recht beständig gegen hydrolytischen Angriff ist (Aktivierungsenergie der Kristallite 38,4 kcal/Mol gegenüber 28,1 bei Zellulose und 31,2 bei Cellobiose), daß also, solange amorphe Bereiche vorhanden sind, praktisch nur diese angegriffen werden und daß nach deren Beseitigung der Angriff an den Enden der Kristallite erfolgt, die durch die Makromolekülenden gekennzeichnet sind, und nicht an den seitlichen Flächen. Die Geschwindigkeit des Abbaus ist in erster Näherung umgekehrt proportional der Kristallitlänge. Es wird eine exponentielle Verteilung der Kristallitlängen für wahrscheinlich gehalten; als Ursache dieser Verteilung wird eine regellose Verteilung der amorphen Bereiche längs der Mikrofibrillen angenommen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Holzer, A. (Sterling Chem. Lab., Dept. of Chem., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Die spontane Aggregation von Myosin.** (Arch. Biochem. Biophys. **64**, 506–516, 1956.)

Zur Aufklärung der Diskrepanz zwischen den in der Literatur bisher aufgeführten 6 Werten für das Molekulargewicht von Myosin (zwischen 15×10^5 und 4×10^5) wurden Paralleluntersuchungen in der Ultrazentrifuge und der Lichtstreuung durchgeführt, nachdem die Analysenlösungen bei Raumtemperatur über verschiedene Zeitintervalle aufbewahrt waren. Es ergab sich, daß Myosin spontan Seite an Seite aggregiert und die Reaktionsgeschwindigkeit dabei stark mit der Temperatur ansteigt. Beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen lassen sich aus diesem Befund noch keine Rückschlüsse auf die Theorie der Muskelkontraktion ziehen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Waldmann-Meyer, H. und K. Schilling (Biol. Inst., Carlsberg Found., Copenhagen, Dänemark). **Die Wechselwirkung zwischen Bromphenol-Blau und Serumalbumin, bzw. γ-Globulin in saurem Medium.** (Arch. Biochem. Biophys. **64**, 291–301, 1956.)

Durch Spektralphotometrie und Gleichgewichtsdialyse wurde die Wechselwirkung zwischen normalem γ-Globulin des Menschen und Bromphenol-Blau bei $p_H = 2{,}70$ untersucht. Der freie, wie auch der gebundene Farbstoff zeigten Absorptionsmaxima bei 4400 und 6000 Å, was einer phenolischen, bzw. einer chinoiden Konfiguration des Farbstoffmoleküls entspricht. Die Proteinbindung wirkte sich in einer Verschiebung der Farbe der Lösungen von gelb über grün nach blau aus, in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Proteins, bzw. dem Mengenverhältnis zwischen Farbstoff und Protein. Diese Verschiebung ist auf eine Umlagerung in die chinoide Struktur zurückzuführen. Aus der Absorption des gebundenen Farbstoffes bei 6000 Å wurde ein empirischer Parameter für die Energieniveaus der individuellen Bindungsstellen am Protein abgeleitet. Dabei ließen sich wenigstens zwei Zentren der Wechselwirkung am Albumin unterscheiden, von denen das eine eine wesentlich größere Bindungsstärke besitzt als jeder Verknüpfungspunkt am γ-Globulin. Die auf die Farbstoffwechselwirkung zurückgehenden Absorptionseigenschaften ermöglichen die Unterscheidung und Charakterisierung der Proteine.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caputo, A. (Istituto Regina Elena per lo studio e la cura dei Tumori, 291 Viale Regina Elena, Roma, Italien). **Depolymerisation von Hyaluronsäure durch Röntgenstrahlen.** (Nature **179**, 113–1134, 1957.)

Röntgenstrahlen depolymerisieren ein saures Mucopolysaccharid, wie Hyaluronsäure, in gleicher Weise wie Enzyme. Man vermutet, daß ionisierende Strahlen Hyaluronsäure analog Hyaluronidase angreifen, nämlich durch Öffnen der N-Azetylglukosaminbindung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Grassie, N. und W. W. Kerr (Chem. Dept., The University, Glasgow, W. 2, England). **Die thermische Polymerisation von Polystyrol. Teil 1: Der Reaktionsmechanismus.** (Trans. Far. Soc. **53**, 234 bis 239. 1957.)

Durch die Anwendung von Bestimmungen des zahlendurchschnittlichen Molekulargewichts wurden einige wesentliche Einzelheiten des Mechanismus des thermischen Abbaues von Polystyrol geklärt. Der anfängliche Abfall im Molekulargewicht ist auf eine Disproportionierungsreaktion zurückzuführen, die an „schwachen Bindungen" in den polymeren Ketten eintritt und zu stabilen Molekülen führt, jedoch nicht zu Radikalen, wie man früher annahm. Durch eine ausschließlich an den Kettenenden einsetzende Radikalreaktion werden Spaltprodukte frei; keine Beobachtung deutet auf eine wesentliche intermolekulare Übertragung hin, und die nichtmonomeren Spaltprodukte (dimer bis pentamer) entstehen durch intramolekularen Übergang in der Umgebung der Kettenenden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Montegudet, G. **Über die Gewinnung von Phenylhydroxyäthylzellulosen und eines nitrierten Derivates letzterer Substanzen.** (Comptes Rendus **244**, 2718–2720, 1957.)

Durch die Einwirkung von Styroloxyd auf eine Alkalizellulose erhielt man Hydroxyäthylzellulose. Bei Nitrierung eines solchen Derivates entstand ein Nitrat von p-Nitrophenylhydroxyäthylzellulose.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Henglein, A., M. Boysen und W. Schnabel (Institut f. physikalische Chemie der Universität Köln, Köln). **Die Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Ein Beispiel für die Energieübertragung bei strahlenchemischen Reaktionen.** (Z. Phys. Chem. N. F. **10**, 137–155, 1957.)

Die bei der Einwirkung von Gamma-Strahlen auf Lösungen des Polymethacrylsäureesters aus Lösungsmittel und Polymerem gebildeten angeregten Molekel und freien Radikale werden durch gleichzeitig anwesendes Diphenyl-pikryl-hydrazyl (DPPH) bzw. Jod abgefangen. Die Abnahme der Konzentration des Radikalfängers ist ein Maß für die Zersetzung der Polymeren. Der Abbau der Hauptkette wurde durch viskosimetrische Messungen untersucht. In benzolischer Lösung erfolgt die Zersetzung der Polymeren im wesentlichen durch direkte Einwirkung gebildeter Compton- und Sekundärelektronen. Bei kleinen Polymerenkonzentrationen wird eine zusätzliche Zersetzung durch vom Benzol auf das Polymere übertragene Strahlenenergie bewirkt (indir. Strahlenwirkung). Aber der Abbau der Hauptkette erfolgt auch dann nur

durch direkte Strahlenwirkung. Die Zersetzung des Polymeren ist abhängig von der Art des Lösungsmittels. Die Häufigkeit der Hauptkettenspaltung beträgt 2% gemessen an der Häufigkeit, mit der die Zersetzung der Seitenketten durch direkte Strahlenwirkung eintritt. Der DPPH-Einbau, der 7mal größer ist als der Jodeinbau, wird durch gelösten Sauerstoff nicht beeinflußt, hingegen der des Jods inhibiert. Die Autoren ziehen den Schluß, daß die Zersetzung der Seitengruppen zum größten Teil zu gegen molekularen Sauerstoff unempfindlichen intermediären Produkten (O-Radikale) führt und nur in untergeordnetem Maß zu C-Radikalen, die O-empfindlich sind und mit Jod reagieren.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Dean, W. R., V. Perera und J. Glazer (National College of Rubber Technology, Holloway Road, London, N. 7). **Kinetik der Oberflächenhydroxylierung von Polyisoprenen durch angesäuertes Permanganat.** (Trans. Far. Soc. **53**, 679–686, 1957.)

Die Hydroxylierung langkettiger Olefine durch $KMnO_4$ kann in einem Langmuir-Trog an der Grenzfläche Lösung–Luft beobachtet werden, weil diese Reaktion durch eine Zunahme des molekularen Platzbedarfs im Oberflächenfilm gekennzeichnet ist. Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit muß deshalb einen kinetischen Kontaktfaktor enthalten, der die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kontaktfläche zwischen den Reaktionspartnern berücksichtigt. Mit dieser modifizierten Gleichung stimmen die experimentellen Ergebnisse überein, die bei der Hydroxylierung von sich ausbreitenden ungesättigten Verbindungen (Triolein, Oleylalkohol) und von sich nicht ausbreitenden Substanzen (Kautschuk, Guttapercha und Squalen) gefunden wurden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Patat, F. und J. A. Potchinkov (Institut für Chem. Technologie der Techn. Hochschule München). **Zur Verzweigung von Polyvinylacetat I.** (Makromol. Chem. **23**, 54–59, 1957.)

Bekanntlich wird in manchen Fällen das mittlere Molekulargewicht von Polyvinylacetaten nach Verseifung zum Polyvinylalkohol und anschließender Reacetylierung kleiner als das ursprüngliche Molekulargewicht. Die Verfasser haben den Abbau bei der Verseifung in Abhängigkeit von den Bedingungen, unter denen vorher die Polymerisation stattgefunden hat, untersucht und die Anzahl der Verzweigungsstellen bestimmt. Es wurde gefunden, daß der Grad der Esterverzweigung mit steigendem Umsatz und steigender Polymerisationstemperatur zunimmt.

A. Giller (Wiesbaden)

Zahn, H. und R. Krzikalla (Chemisches Institut der Universität Heidelberg). **Synthese von einheitlichen, linearen Oligoestern vom Polyglykolterephthalat-typ.** (Makromol. Chemie **23**, 31–53, 1957.)

Oligomere Ester der Terephthalsäure mit Glykol von einheitlicher Größe wurden durch schrittweise Synthese, durch Trennung eines durch Polykondensation oder Depolymerisation erhaltenen Oligomerengemisches, oder durch Verknüpfung einer bifunktionellen Verbindung A mit einer bifunktionellen Verbindung B zu $A(BA)_3$ hergestellt. In der Reihe der Esterdiole wurden die ersten 4, in der Reihe der Esterdikarbonsäuren in Form der Dimethylester die ersten zwei und in der Reihe der Esteroxysäuren die ersten drei Vertreter dargestellt.

Die van der Wyksche Regel, nach der die Schmelzpunkte der geradkettigen Paraffine berechnet werden können, kann auch auf die Terephthalsäureglykolester angewandt werden, wenn man geeignete Konstanten einsetzt. Es wird vermutet, daß sich diese Regel auf alle polymerhomologen Reihen übertragen läßt.

Die Debye-Diagramme der dargestellten Oligoester sind mit denen der polymeren Verbindungen weitgehend identisch. Die Langperiodenreflexe der einzelnen Verbindungen unterscheiden sich in gesetzmäßiger Weise. Aus den Differenzen, die sich zwischen den errechneten und gefundenen Molekülläng en bei dem trimeren und dem tetrameren Esterdiol ergeben, wird auf das Vorliegen von Doppelmolekülen und einen Winkel von 130 bis 135° zwischen der *a*- und der *c*-Achse geschlossen. Auch die Infrarotspektren zeigen schon vom trimeren Diol an weitgehende Übereinstimmung mit der makromolekularen Verbindung.

A. Giller (Wiesbaden)

Cvetkov, V. N. und S. Ja. Kotl'ar (Institut für hochmolekulare Verbindungen Leningrad). **Untersuchung von Polyvinylazetatlösungen nach dem Lichtstreuungsverfahren.** (Zurnal fis. chim. **30**, 1100–1103, 1956.)

Nach dem Lichtstreuungsverfahren wurden die Molekulargewichte einer Reihe von Polyvinylazetatfraktionen in Azeton bestimmt. Eine Formel für die Abhängigkeit der charakteristischen Viskosität der Fraktionen von ihrem Molekulargewicht wird vorgeschlagen. In den untersuchten Proben sind, wie gezeigt wird, keine Verzweigungen von Bedeutung enthalten.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Kobayashi, T., A. Chitale und H. P. Frank (Polytechn. Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., USA). **Eine Lichtstreuungsapparatur für hohe Temperaturen und einige Ergebnisse an Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **25**, 156–160, 1957.)

Die Abwandlung eines Phoenix-Lichtstreuungsphotometers für Messungen bei hohen Temperaturen wird beschrieben. Über Molekulargewichtsbestimmungen an zwei Polyäthylenproben bei 105° bzw. 125° in entsprechenden Medien wird berichtet. In diesem Gebiet waren jedoch die Streulichtintensitäten sehr gering im Verhältnis zu den starken Änderungen der Brechungsinkremente.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bartholomé, E. und H. Gerrens (Badische Anilin- und Sodafabrik A.G., Ludwigshafen a. Rh.). **Die Beschleunigung der Emulsionspolymerisation von Styrol durch das System Kaliumpersulfat-Triäthanolamin.** (Z. Elektrochem. **61**, 522–530, 1957.)

Die durch Zusatz geringer Mengen von Äthanolamin bewirkte Beschleunigung der durch Kaliumpersulfat katalysierten Emulsionspolymerisation von Styrol beruht nur auf einer Erhöhung der Startgeschwindigkeit, während Wachstumsgeschwindigkeit und Monomerenkonzentration nicht beeinflußt werden. Die Startreaktion wird in dem untersuchten System nicht nur durch die durch thermischen Zerfall des Katalysators erhaltenen Radikale bestimmt, sondern es wird durch eine bimolekulare Reaktion mit dem Amin je Molekül Persulfat ein weiteres reaktionsfähiges Radikal erzeugt. Die Geschwindigkeitskonstante und die

Temperaturabhängigkeit dieser bimolekularen Reaktion wurden bestimmt. Es wird angenommen, daß hier ein Beispiel einer Redox-Polymerisation vorliegt. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Dainton, F. S. und M. Tordoff (Dept. of Physical Chemistry, The University, Leeds, England). **Die Polymerisation von Acrylamid in wäßriger Lösung. Teil 4. Die durch Ferri-Ionen sensibilisierte Reaktion bei 25 °C und der Inaktivierungs-Reaktivierungsprozeß.** (Trans. Far. Soc. **53**, 666–678, 1957.)

Die Polymerisation von Acrylamid in wäßriger Lösung wird gestartet durch Hydroxylradikale, die nach der Gleichung $Fe^{3+}OH^- \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + OH$ entstehen, und sie wird abgebrochen durch Oxydation der Polyacrylamidradikale durch Fe^{3+}-Ionen. Die Geschwindigkeit der Erzeugung von Fe^{2+}-Ionen ist während des ganzen Experimentes konstant. Wie bei der durch H_2O_2 sensibilisierten Reaktion werden einige der Polymerradikale inaktiviert und bewirken bei ihrer Reaktivierung eine Nacheffekt-Polymerisation, welche ohne Rücksicht auf die Fe^{3+}-Ionen-Konzentration einem Gesetz erster Ordnung gehorcht.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Verma, G. S. und S. K. Kor (Dept. of Phys., Univ. of Allahabad, Allahabad, Indien). **Temperaturabhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit in Kunststoffen.** (Physica **23**, 306–308, 1957.)

Temperaturabhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls und der Ausdehnungskoeffizient wurden bei verschiedenen Kunststoffen (u. a. Polystyrol) bestimmt. In beiden Fällen sind die Übergangstemperaturen ziemlich gleich, ebenso auch die Quotienten der Ausdehnungskoeffizienten, wie auch die der Neigungen der Geschwindigkeits-Temperaturkurven ober- oder unterhalb der Übergangstemperatur.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Meyerhoff, G. (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Mainz). **Zur Charakterisierung semipermeabler Membranen für osmotische Zwecke. 1. Mitt. über semipermeable Membranen.** (Z. f. Elektrochemie **61**, 325–332, 1957.)

Lösungsmittel, Gelöstes und semipermeable Membran wirken bei osmotischen Untersuchungen zusammen und bilden eine Einheit. Mit einer makromolekularen Substanz, die eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweist, erhält man bei der Messung des osmotischen Druckes je nach Durchlässigkeit der Membran unterschiedliche Molekulargewichte. Bei Verwendung einer geeigneten Eichsubstanz liefert die Größe des mit einer bestimmten Membran gemessenen Molekulargewichtes ein relatives Maß für die Qualität einer osmotischen Membran. Das ermittelte scheinbare Molekulargewicht gibt Auskunft über den Grad der Membrandurchlässigkeit für das betreffende Makromolekül. Aus Beispielen von Membranen in Toluol wird der Weg beschrieben, um abzuschätzen, welche Polymerisationsgrade die einzelnen Membranen zu permeieren vermögen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Porath, J. (Inst. of Biochem., Univ. of Uppsala, Uppsala, Schweden). **Temperaturverteilung innerhalb von zylindrischen Elektrophoresesäulen mit großer Kapazität, stabilisiert durch ein Kapillarsystem. Konstruktion einer beweglichen Apparatur, die sich zur Fraktionierung bei Mengen von 10 g eignet.** (Arkiv för Kemi **11**, 161–184, 1957.)

Es werden die Grenzen diskutiert, die der Kapazität von präparativen Elektrophoresesäulen durch die Wärmeentwicklung und Temperaturverteilung gesetzt sind, sowie der Einfluß dieser Faktoren auf das Trennungsvermögen. Dabei werden sehr komplizierte Ausdrücke gewonnen, aber es genügt, mit Näherungswerten zu arbeiten. Es werden ferner einige Untersuchungen beschrieben, um die Natur des Temperaturgradienten unter gegebenen Bedingungen aufzuklären. Durch einfache Messungen der Temperaturverteilung lassen sich bereits wertvolle Aufschlüsse gewinnen, selbst wenn die Meßgenauigkeit nur gering ist. Die Ermittlung der maximalen Temperatur in der Säule ist bei der Fraktionierung von Proteinen und anderen labilen Substanzen sehr wertvoll. Zur Illustration werden zwei Versuche an künstlichen Aminosäurengemischen bei hoher Stromdichte beschrieben und diskutiert. Die Konstruktion einer geeigneten Apparatur und ihre Handhabung wird in Einzelheiten angegeben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bartholomew, R. J., C. E. Dalgliesh und J. D. P. Wootton (Postgraduate Medical School, Ducane Road, London, W. 12, England). **Ein kombiniertes Fluoreszenzspektralphotometer und Doppelmonochromator-Spektralphotometer.** (Biochem. J. 65, 27 P., 1957.)

Das Fluoreszenzspektralphotometer gestattet die Bestrahlung einer Flüssigkeit mit monochromatischem Licht jeder beliebigen Wellenlänge im Bereich zwischen 220–1000 mμ und die Messung des Fluoreszenzlichtes bei jeder Wellenlänge im gleichen Bereich. Als Lichtquelle dient eine Xenonbogenlampe, die auch durch eine Wasserstoffbogenlampe oder durch eine Wolframglühlampe ersetzt werden kann. Das einfallende Licht und das Fluoreszenzlicht werden jeweils durch einen Quarzprismenmonochromator gefiltert. Die Messung des Fluoreszenzlichtes geschieht mit einem Sekundärelektronenvervielfachersystem. Das Instrument läßt sich in ein Doppelmonochromatorspektralphotometer umwandeln, wenn man die Fluorimeterzelle durch ein Prisma ersetzt.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Laurence, D. J. R. (Postgraduate Medical School, Ducane Road, London, W. 12, England). **Ein stabiles Einfachstrahl-Fluorimeter für Anregungswellenlängen unter 365 mμ.** (Biochem. J. **65**, 27 P., 1957.)

Als Lichtquelle für das Instrument dient die Osram Spektrallampe HgS, die im Bereich zwischen 250 und 360 mμ ausreichend emittiert. Die Fokussierung auf die Quarzzelle erfolgt durch zwei plankonvexe Linsen. In das dazwischen parallel verlaufende Licht können Interferenzfilter eingeschaltet werden. Ein ähnliches Linsenpaar mit Filter liegt im Fluoreszenzstrahl, zu dessen Messung ein EMI-Sekundärelektronenvervielfacher dient. Die Empfindlichkeit des Geräts wird durch Blenden vergrößert, die Streulicht abschirmen und den O-Wert verringern. Das Gerät ist geeignet zur Bestimmung von Tryptophanstoffwechselprodukten. Noch 0,02 μg/ml 5-Hydroxytryptamin konnten da-

mit abgeschätzt werden (cf. Dalgliesh & Dutton 1957). Eine kommerzielle Ausführung des Fluorimeters auf der Basis der HgS-Lampe ist bei der Locarte Company, London, S.W. 7, England, erhältlich. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Williams, R. T. (Department of Biochemistry, St. Mary's Hosp. Medical School, London, W. 2, England). **Das Aminco-Bowman-Fluoreszenzspektralphotometer.** (Biochem. J. **65**, 26 P., 1957.)

Das Aminco-Bowman-Fluoreszenzspektralphotometer ist hervorgegangen aus einem Prototyp, der von Dr. R. L. Bowman (National Institutes of Health, Bethesda, Md., USA) nach Ideen von Dr. B. B. Brodie und Dr. S. Udenfriend (National Heart Institute) entwickelt wurde. Das Instrument gestattet die Anregung und Messung der Fluoreszenz im ultravioletten und sichtbaren Bereich und ermöglicht die Identifizierung und Bestimmung vieler fluoreszierender organischer Verbindungen in Mengen von 0,01–1,0 μg/ml.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Kingsley, G. R. und G. Getchell (Dept. of Physiol. Chem., School of Med., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Die Bestimmung sehr geringer Proteinmengen in biologischen Flüssigkeiten. Die Bestimmung von Plasma- und Serumproteinen in der Markflüssigkeit.** (J. Biol. Chem. **225**, 545 bis 556, 1957.)

Eine einfache, exakte und auf 0,1 γ-Protein ansprechende Methode zur Bestimmung des Gesamtproteins in Markflüssigkeit und Serum wird beschrieben. Die angegebenen Daten zeigen, daß dieses Verfahren quantitativ die relativen Mengen dieser Proteine in künstlich hergestellten Serum-Knochenmark-Mischungen und abnormalen Markflüssigkeiten zu messen gestattet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fijolka, I. Lenz und F. Runge (Lab. f. Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin u. Inst. f. Techn. Chemie, Univ. Halle-Wittenberg). **Analytische Untersuchungsmethoden für Polyester. Carboxylgruppenbestimmung.** (Makrom. Chemie **23**, 60–70, 1957.)

Durch potentiometrische Titration mit Natriumalkoholat-Lösung wurden die Carboxylendgruppen verschiedener Polyester gesättigter und ungesättigter Säuren bestimmt. Zur Vermeidung hydrolytischer Spaltungen während der Titration wurde in geschlossenen Gefäßen mit getrockneten Lösungsmitteln gearbeitet. Bei Einwaagen von 0,1–1,0 g konnten Carboxylendgruppengehalte bis herab zu 0,15% mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 3% bestimmt werden. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bakay, B., L. Kirschner und G. Toennies (Lankenau Hosp. Res. Inst. and The Inst. for Cancer Res., Philadelphia, Md. USA). **Die Bestimmung von Nukleinsäure durch ihre Reaktionen mit Cystein und Schwefelsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 500–512, 1956.)

Die Reaktion von Nukleinsäure mit Cystein und Schwefelsäure und die Verwendung von Trichloressigsäure zu ihrer Extraktion aus Geweben wurden nochmals untersucht. Dabei wurden abgeänderte Verfahren zur Bestimmung von Desoxyribonukleinsäure (= DNS) und Ribonukleinsäure (= RNS) in bestimmten tierischen Geweben, bzw. Gewebefraktionen, entwickelt. Die Störung durch DNS bei der Bestimmung von RNS konnte durch Ausnützung der Instabilität von DNS in heißen Trichloressigsäurelösungen ausgeschaltet werden. Die vollständige Extraktion der Nukleinsäuren wurde durch zwei separate Extraktionen mit 10%iger Essigsäure in 8 min für DNS und in 40 min für RNS erreicht. Im Bereiche zwischen 0,1 und 0,6% RNS-Phosphor betrug die durchschnittliche Genauigkeit etwa $\pm$ 0,05% P bei beiden Methoden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Kalinina, L. E., V. I. Aleksejenko und S. S. Vojutskij (Zentrales Wissenschaftl. Forschungsinstitut für Lederersatz, Moskau). **Die Verträglichkeit von Nitrozellulose und Butadien-Nitril-Mischpolymerisaten.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 180–187, 1956.)

Filmstreckdiagramme von Nitrozellulose mit verschiedenem Gehalt an Butadien-Nitril-Polymeren unterschiedlicher Polarität können zur Beurteilung der Verträglichkeit der Hochpolymeren ausgewertet werden. Nitrozellulose vereinigt sich nicht mit Polybutadien und schwach polarem Butadien-Nitril-Mischpolymerisat mit einem Gehalt von max. 18,4% Acrylnitril-Gruppierungen. Erhöhung des Gehaltes an Acrylnitrilgruppen auf 28,6% bewirkt sichere Vereinigung des Mischpolymerisates mit Nitrozellulose und bedeutende Plastifizierung. Noch bessere Ergebnisse erzielt ein Mischpolymerisat mit 37,7% Acrylnitrilgruppen. Vergrößerung des Acrylnitrilgruppengehaltes auf 44,4% im Mischpolymerisat führt schon zur Verringerung der Filmfestigkeit und zu einer Verminderung der plastifizierenden Wirkung des Mischpolymerisates auf die Nitrozellulose. Die Elastizitätsenergie kann ebenfalls zur Schätzung der Verträglichkeit Hochpolymerer und der plastifizierenden Wirkung einer hochelastischen Komponente auf eine unelastische herangezogen werden. Maximale Festigkeit besitzen solche Nitrozellulosefilme, die zu etwa 80% ein hinreichend polares Mischpolymerisat enthalten.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Lipatov, Ju. S., V. A. Kargin und G. L. Slonimskij (L. Ja. Karpov-Institut für Physikalische Chemie Moskau). **Untersuchung der Orientierung in Hochpolymeren. I. Amorphe Polymere.** (Žurnal fis. chim. **30**, 1075–1081, 1956.)

Eine Untersuchung der Veränderungen der thermodynamischen Eigenschaften amorpher Polymerer bei ihrer Orientierung zeigt, daß die üblichen Vorstellungen über die Orientierung sowie über den Vorgang, der in allen Fällen zu einer Verstärkung der zwischenmolekularen Kräfte und zur Erhöhung der Packungsdichte führt, im allgemeinen falsch sind. Die Orientierung von Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polyvinylchlorid führt zur Erniedrigung der Packungsdichte der Moleküle, d. h. zur Verringerung der zwischenmolekularen Kräfte, während man im Falle der Azetylzellulose den entgegengesetzten Effekt beobachtet. Die Packungsdichte der Polymeren bei ihrer Orientierung ist mit dem kinetischen Charakter der Molekülumgruppierungsvorgänge verknüpft und hängt stark von der Biegsamkeit der Kette und der Eigenart der zwischenmolekularen Kräfte ab. Die Orien-

ierung führt zunächst zu Bedingungen, die die Relaxationsvorgänge sehr stark erleichtern, und dann zur Erhöhung des Ordnungszustandes der Ketten unter gleichzeitigem Anwachsen der Packungsdichte. Aus den verschiedenartigen Packungsdichteänderungen von Polymeren bei der Orientierung folgt, daß bei der Herstellung hochpolymerer Fäden neben der Ablesung des Orientierungsgrades zwangsläufig die Packungsdichteänderung bei der Orientierung und der anschließenden Thermorelaxation zu beobachten ist.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Kawabe, H. und M. Yanagita (Scientific Res. Inst., Ltd., Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan). **Die grundlegenden Eigenschaften von Harzen des schwachsauren Typus als verzweigte Polyelektrolyte.** (J. Sci. Res. Inst., Tokyo **50**, 199–208, 1956.)

Das Säure-Base-Gleichgewicht von monofunktionellen Harzen des schwachsauren Typus wird diskutiert, und eine allgemeine Gleichung für den Dissoziationsindex (pk_a) wird theoretisch abgeleitet. Das Gleichgewicht der Na^+-H^+-Ionenaustauscherreaktion an AMBERLITE IRC – 50 wurde bei verschiedenen Na^+-Konzentrationen untersucht. Die Ergebnisse beweisen, daß der Selektivitätsindex (pk_s) als Funktion des Molenbruches der Na^+-Ionen auf dem Harz (X_{Na}) beträchtlich variiert, während die Werte von pk konstant bleiben. Letztere ergeben sich aus der Differenz $pk_s - m_R$, worin m_R die Molalität der ionisierten aktiven Gruppe am Harze angibt. Der berechnete p_H-Wert von 2,3 im feuchten, sauren Harz stimmt gut mit dem experimentellen Ergebnis überein. Zwischen dem spezifischen Volumen im feuchten Zustande (V_e) und dem spezifischen Wassergehalt (W_w) wurde die Beziehung $V_e = V_0 + kW_w$ festgestellt. Der durch Extrapolation ermittelte Wert von V_0 entspricht ziemlich gut dem für das trockene Harz gemessenen spezifischen Volumen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koschel, D. und R. Schlögl (Max-Planck-Institut f. phys. Chem., Göttingen). **Über das plastische Verhalten eines Kationenaustauschers.** (Z. phys. Chem., N.F. **11**, 137–149, 1957.)

Aus dem Kraft-Dehnungsdiagramm eines Kationenaustauschers sind Rückschlüsse auf seine Struktur möglich. Es wird gezeigt, daß das untersuchte Harz nicht homogen ist, sondern aus Kornmolekülen („Mikrogelen") besteht, die untereinander nur schwach vernetzt sind. Diese Deutung konnte durch Lichtstreuungsmessungen, Untersuchung der Quellung und des Kondensationsvorganges bestätigt werden. Der gequollene Austauscher stellt ein eingefrorenes statistisches Netzwerk dar; sein Zustand ist etwa zu vergleichen mit dem glasartigen Zustand des Kautschuks unterhalb der Einfriertemperatur.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Golub, M. A., (B. F. Goodrich Co. Res. Center, Brecksville, Ohio, USA). **Viskosität von natürlichem Gummi bei geringem Geschwindigkeitsgefälle.** (Can. J. Chem. **35**, 381–387, 1957.)

Die Abhängigkeit der Viskosität von Lösungen von Naturkautschuk in Benzol von der Schubspannung wurde bei Geschwindigkeitsgefällen von etwa 500 bis 1 sec^{-1} gemessen. Dabei ergab sich nicht-Newtonsches Fließen. Die reduzierte Viskosität $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]$ stieg mit abnehmendem Gradienten stark an, weshalb eine Extrapolation zur Viskositätsachse hin ziemlich unzuverlässig ist. Jedoch werden durch einen Ausdruck von Bueche (J. Chem. Phys. **22**, 1570, 1954) die Verhältnisse sehr gut erfaßt. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei der Schubspannung 0 ($= [\eta_{sp}/c]_0$) ohne Extrapolation, lediglich durch Zuhilfenahme der Parameter der Bueche-Formel, die die experimentellen Daten am besten erfüllen, wird angegeben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ivanov, S. S., N. A. Juzefovič, A. V. Sidorovič und E. F. Fedorova (Inst. f. hochmolekulare Verbindungen d. Akad. d. Wiss., Leningrad). **Untersuchung verzweigter Polymerer, gewonnen durch Reaktion von Naturkautschuk mit Azodicarbonsäure-Derivaten.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 285–292, 1956.)

Äthyl-azodicarboxylat (ÄAD) und Diäthylenbis-äthylazodicarboxylat (DÄAD) reagieren quantitativ mit Naturkautschuk und bilden dabei die entsprechenden verzweigten und verketteten Naturkautschukprodukte. Die aus Naturkautschuk mit Hilfe von ÄAD erhaltenen Gummisorten mit Seitenzweigen unterscheiden sich bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften beträchtlich von seitenkettenfreiem Gummi. Wie das Dehnungsdiagramm zeigt, liefert die Einführung von ÄAD-Seitenketten in Naturkautschuk Gummi mit erhöhter Dehnung bei geringeren Belastungen. ÄAD-freier Gummi ist durch eine steilere Dehnungskurve und geringere Rißdehnung gekennzeichnet. Bei Temperaturerhöhung von 20° auf 100° verringern sich der Elastizitätsmodul und die mechanischen Verluste (und damit $\varkappa$) ungefähr um den Faktor 4–7, wenn der Gummi DÄAD-Bindungen enthält. Ein Zusatz von 10 Mol-% ÄAD-Seitenketten erhöht die mechanischen Verluste gegenüber ÄAD-freien Gummisorten auf rund das Doppelte.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Fritze, E. R., H. Pfannmüller und H. Zahn. **Chemische Veränderungen unbehandelter und modifizierter Wolle durch Reaktorstrahlung sowie Co-γ-Strahlung in Gegenwart von Luftsauerstoff.** (Angew. Chem. **69**, 302–307, 1957.)

Untersucht wurden neben unbehandelter Wolle Chinon-Wolle, mit 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol vernetzte Wolle (FFDNB-Wolle) und mit 1,3-Bis-(chlormethyl)-4,6-dimethylbenzol vernetzte Wolle. Für die Bestrahlung wurde sowohl γ-Strahlung (^{60}Co) wie Neutronenstrahlung verwendet. Geprüft wurden vor und nach Bestrahlung Weitwinkel-Faser-Röntgenogramm, Wasserdampfsorption, textilmechanische Eigenschaften, Alkalilöslichkeit, p_H-Wert, Cystin + Cystein-Gehalt, Tyrosingehalt, N-Gehalt, NH_3-Gehalt und Amidstickstoffgehalt. Die auffälligsten Änderungen durch Strahlung wurden bei der unbehandelten Wolle beobachtet, chemische Veredlung, speziell der Umsatz mit bifunktionellen aromatischen Reagenzien führt zu einer Stabilisierung gegen die Wirkung der Strahlung. Die Strahlenwirkung macht sich besonders deutlich in einem Anstieg des Amid- oder Ammoniakstickstoffs und einer Zunahme der Alkalilöslichkeit bzw. einer oxydativen Schädigung an den Disulfidbrücken be-

merkbar. Die Ergebnisse sprechen für das Vorliegen einer Energiewanderung (energy transfer) zu bevorzugt empfindlichen Stellen. Der eingetretene Abbau wird auch durch die Entstehung wasserlöslicher etwa der Pepton-Stufe entsprechender Produkte charakterisiert. (9,7% Van-Slyke-Stickstoff in unbehandelter neutronenbestrahlter Wolle!) Der p_H-Wert wäßriger Auszüge aus den Wollproben steigt infolge der Bestrahlungen ein wenig an, obwohl man als Folge einer zu vermutenden Decarboxylierung das Gegenteil erwarten sollte.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schreiber, W. T. (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Bemerkung zur Bestimmung der Unlöslichkeit chemisch veredelter Baumwolle in Cuoxam-Lösung.** (Text. Res. J. 27, 324–326, 1957.)

Es wird eine Methode zur Bestimmung des in Cuoxam unlöslichen Anteils von Zellulose beschrieben, die zur Beurteilung der Wirkung von Veredlungsverfahren bei Baumwolle dienen kann (z. B., wenn Baumwolle mit Formaldehyd oder Epichlorhydrin behandelt wird). Die Methode liefert verhältnismäßig gut reproduzierbare Ergebnisse.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rebenfeld, L. und W. P. Virgin (Textile Research Institute, Princeton, N. J.). **Zusammenhang zwischen dem 40%-Werts-Winkel von Baumwollen im Röntgendiagramm und ihren textilmechanischen Eigenschaften.** (Text. Res. J. 27, 286–289, 1957.)

Für die Untersuchungen benutzt wurde der Winkel zwischen dem Äquator des Röntgendiagramms und der Geraden, welche das Zentrum mit demjenigen Punkt der 002-Sichel verbindet, welcher 40% der maximalen Adsorptions- (d. i. Schwärzungs-)Intensität der Sichel besitzt. Bei der Prüfung von 16 Baumwollen der verschiedensten Herkunft zeigt sich, daß eine Korrelation zwischen diesem Winkel und dem Elastizitätsmodul einer Faser, sowie deren Bruchdehnung und deren Reißfestigkeit bei einer gegen Null gehenden Einspannlänge besteht, während bei größeren Einspannlängen (beispielsweise 5 mm) wegen der Einflusses der Fehlerstellen keine signifikante Korrelation besteht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tripp, V. W., A. T. Moore und M. L. Rollins (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Die Oberfläche von Baumwollfasern. I. Teil. Native Fasern.** (Text. Res. J. 27, 419–426 1957.)

Mittels einer modifizierten Polystyrol-Abklatschmethode (vertikales Bedampfen des Polystyrolabzugs mit Siliziummonoxyd oder Kohle) wird festgestellt, daß native Zellulose an der Oberfläche mit elektronenmikroskopisch feststellbaren Rillen versehen ist, die einen Winkel von 20–30° zur Faserachse bilden. Die Anordnung der Rillen entspricht der spiraligen Anordnung der Fibrillen in der Nähe der Primärwand. Höhe und Abstand der Rillen beträgt etwa 0,5 μ; die Länge der Rillen kann über 10 μ betragen. Die Rillen bilden sich erst bei der Trocknung der noch weichen Faser nach Öffnung der Baumwollkapsel. Durch Scheuerung kann die normale Oberflächengestaltung verlorengehen. Durch Stauchung in der Längsrichtung oder hydraulische Pressung kann eine schollenartige Oberflächenstruktur überlagert werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Harmon, D. J. (Goodrich Research Center, Brecksville, Ohio). **Einflüsse einer Gammabestrahlung mit Cobalt 60 auf die physikalischen Eigenschaften von Textilcord.** (Text. Res. J. 27, 318–324, 1957.)

Durch eine Gammabestrahlung mit Cobalt 60 werden bei Nylon, Perlon, Dacron, Faser aus verseifter Acetatstreckseide, Glasfaser und Viskosefaser im allgemeinen nur Verschlechterungen der textilmechanischen Eigenschaften erzielt. Diese Verschlechterung ist teilweise bedeutend weniger ausgeprägt, wenn statt in Luft im Vakuum gearbeitet wird. Bei Anwendung des Vakuums wird beispielsweise im Fall von Nylon ein mäßiges Ansteigen der Bruchdehnung gegenüber einem erheblichen Absinken bei Gegenwart von Luft beobachtet. Bei Dacron nehmen bei Bestrahlung im Vakuum sowohl Reißfestigkeit wie Bruchdehnung ein wenig zu. Die Schmelzpunkte von Nylon- und Perloncord nehmen bei hohen Bestrahlungsdosen bei Anwendung des Vakuums ein klein wenig zu, während sie bei Gegenwart von Luft sinken.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Frick, J. W., W. A. Reeves und J. D. Guthrie (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Umsetzung von Baumwolle mit Acrylamid.** (Text. Res. J. 27, 294–299, 1957.)

Acrylamid lagert sich an Zellulose in ähnlicher Weise an wie Acrylnitril. Die Reaktion wird in konzentrierter wässeriger Lösung unter Verwendung eines alkalischen Katalysators (Natriumhydroxyd oder Triton B) in der Hitze durchgeführt. Das Produkt enthält bis 2,22% Stickstoff, die Reißfestigkeit nimmt maximal um 18% ab. Die Reißfestigkeit eines derartigen Gewebes ist ziemlich hitzebeständig, die Mikrobenbeständigkeit ist gegenüber unbehandelter Baumwolle innerhalb kurzer Beobachtungszeiten erheblich verbessert, befriedigt aber bei längeren Beobachtungsdauern noch nicht. Das Produkt ist waschbeständig und anfärbbar. Wandelt man das Produkt durch Behandlung mit 0,3 bis 0,5%iger Natriumhypochloritlösung in Aminoäthylzellulose um, so bleiben ca. 85% der Gewebefestigkeit erhalten, und man kann leicht mit Kitonechtrot 3 GLL, einem Säurefarbstoff, anfärben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

Wissmann, H. und H. Nitschmann (Theodor-Kocher-Inst. u. Inst. f. org. Chem. der Univ., Bern, Schweiz). **Das Lab und seine Wirkung auf das Casein der Milch. XI. Die aminoseitigen Endgruppen des α-Caseins vor und nach der Labung.** (Helv. Chim. Acta 40, 356–363, 1957.)

Nach der Sangerschen Methode der Markierung von freien Aminogruppen mit Dinitrophenylresten wurden quantitative Endgruppenbestimmungen an α-Casein vor und nach Behandlung mit kristallinem Lab durchgeführt. Im nativen α-Casein wurden Lysin und Arginin als endständige Aminosäuren festgestellt. Dies ergab sich auch bei dem der Einwirkung von Lab ausgesetzten Präparat, obwohl Lysin in kleineren Mengen vorlag. Zusätzlich tritt noch Phenylalanin im α-Paracasein auf.

Zusätzlich zur Chromatographie wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung von endständigem Arginin bei dieser Untersuchung erfolgreich angewandt. DNP-Arginin konnte nämlich auf optischem Wege im Gemische der DNP-Aminosäuren direkt durch Ausnützung der Farbreaktion von Sakaguchi analysiert werden.

Die Ergebnisse lassen vermuten, daß als primärer Reaktionsschritt bei der Labgerinnung der Milch eine beschränkte spezifische Proteolyse eintritt. Weiter erlauben die Beobachtungen den Schluß, daß α-Casein kein homogenes Protein sein kann und nur eine Fraktion davon bei dieser enzymatischen Reaktion verändert wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Blanchet, R. **Einfluß der Bodenkolloide auf einzelne Phasen der Absorption der Elemente aus Mineralien durch Pflanzen.** (Comptes Rendus **244**, 2418–2420, 1957.)

Werden geringe Mengen von Humuskolloiden einer Nährlösung zugesetzt, so wird dadurch die Adsorption von Kalium und Phosphor an der Oberfläche von solchen Kolloiden, die an den Wurzeln von Pflanzen sitzen, die vorher an Mineralstoffen Mangel litten, wesentlich beschleunigt. Dies hat auch eine beschleunigte Resorption der Mineralstoffe durch die Pflanzen zur Folge.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Bock, P. (Battelle-Institut, e. V., Frankfurt a. M.). **Die Verwendung von Talk und Speckstein in keramischen Massen.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 92–97, 1957.)

Es werden die bekannten kristall- und thermochemischen Eigenschaften von Talk bzw. Speckstein, sowie die Phasenverhältnisse im System MgO/SiO_2 beschrieben, ebenfalls die Eigenschaften und Zusammensetzungen von Ton/Speckstein-massen. Das Gefüge des Steatitscherbens besteht überwiegend aus $MgSiO_3$-Kristallen in der Meso-Enstatit-Modifikation. Der Anteil der Glasphase dürfte 25–35% betragen und ist insofern wichtig, als eine ungenügende Umhüllung der Kristalle zur „Lagerporosität" führt, verursacht durch die Umwandlung Meso-Protoenstatit. Die Glasphase ist so abzustimmen, daß sie nicht zur Entglasung neigt, weil sonst die Strukturumwandlung ebenfalls begünstigt wird. Kleine Kristallaggregate zeigen geringere Neigung zur Umwandlung als größere. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Jebsen-Marwedel, H. (Deutsche Libbey-Owen-Ges. für mechanische Glasherstellung, Gelsenkirchen). **Schmelzen und Lösen von Sand zu Glas.** (Glastechn. Ber. **30**, 122–129, 1957.)

In einer mit zahlreichen, z. T. bunten Mikroaufnahmen durchwirkten Arbeit schildert Verf. den Auflösungsvorgang des Sandkornes in der Glasschmelze. Nur in einer Quarzschmelze (> 1770°) schmilzt das Sandkorn im Sinne des Wortes, wobei sein Gefüge fast gleichzeitig zusammenbricht. Glas wird jedoch nicht „geschmolzen", sondern „erschmolzen", wobei das Sandkorn sich in der Schmelze auflöst. Der Lösungsvorgang ist charakterisiert durch den Angriff der Flußmittel von der Peripherie des Kornes her. Ihm geht eine mineralisierende Wirkung und Gefügeumwandlung voraus. Kristallit-Grenzflächen begünstigen die Rißbildung, die wiederum das Eindringen von Schmelze begünstigt, wodurch die charakteristische traubenförmige Aufteilung des Sandkornes bewirkt wird. Sehr wahrscheinlich wird das Eindringen der Schmelze um so mehr begünstigt, je niedriger die Oberflächenspannung des Glasflusses ist. Bei der Auflösung des Sandkornes werden im Glas gelöste Gase blasenförmig ausgetrieben. Aber obgleich die Neigung zur Blasenbildung mit fortschreitender Reaktion immer mehr abnimmt, gelingt es andererseits, in einem fertigen Glas (z. B. mit 0,36% SO_3) Sandkörnchen ohne jede Blasenbildung einzuschmelzen. – Es wird schließlich noch eine fragmentarische Untersuchung über die Hofbildung sich lösender Sandkörnchen mitgeteilt und über die Form, in der sich die sich lösende Kieselsäure in der Schmelze ausbreitet. Diese SiO_2-Aureolen, die mit einem sorgfältig eingestellten Schlierengerät sichtbar gemacht werden können, werden entweder für Diffusionshöfe oder für Oberflächeneffekte gehalten. (S. die nachfolgende Arbeit von J. Löffler).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Löffler, J. (Laboratorium der Deutschen Tafelglas AG. Witten/Ruhr). **Diffusionsvorgänge um das Sandkorn** (Vorläufiger Bericht). (Glastechn. Ber. **30**, 129–133, 1957.)

Es wurde der von H. Jebsen-Marwedel (s. voranstehendes Referat) entdeckte „Aureolen-Effekt" an sich in der Glasschmelze lösenden Sandkörnern mittels des Schlierenmikroskopes untersucht. Es ergab sich aus bisher nicht abgeschlossenen Untersuchungen, daß innerhalb eines Abstandes von etwa 1–2 Korndurchmessern vom Sandkorn mehrere Zonen verschiedener Zusammensetzung liegen, die abwechselnd alkalireich und alkaliarm sind. Merkwürdigerweise liegt die erste alkalireiche Zone direkt am Sandkorn, so daß die Frage entsteht, ob so nahe an dem sich auflösenden Sandkorn eine relativ SiO_2-arme Schicht überhaupt denkbar ist. Sie wird jedoch analog den Vorgängen bei der Auflösung von Tonerdeteilchen in der Glasschmelze erklärt, wobei gefunden wurde, daß diese aus der Schmelze Alkali anziehen, wobei sich Alkali-Aluminium-Silikate bilden, die sich dann weiter in der benachbarten Schmelze auflösen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Brehler, P. (Mineralogisches Institut der Universität Marburg/Lahn). **Ein Gerät zur Filtration von Tonsuspensionen.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 63–64, 1957.)

Die Filtration von Tonsuspensionen ist bekanntlich eine langwierige Angelegenheit. Verf. vermeidet die Schwierigkeiten der Saugfiltration (z. B. Absetzen einer Tonschicht auf dem Filter, die bereits nach kurzer Zeit die Filtrationsgeschwindigkeit bestimmt) durch Anwendung einer Druckfiltration bei ständiger Rührung, wobei das Absetzen während der Filtration verhindert wird. Es wird ein Filtrationszylinder beschrieben, der die Anwendung von 2 Atü Preßluftdruck bei gleichzeitiger ständiger Rührung gestattet. Als Filter dienen Membranfilter. Der Zeitbedarf wird bei den feineren Fraktionen gegenüber der gewöhnlich benutzten Saugfiltration auf etwa ein Drittel herabgesetzt. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dietzel, A. und R. Brückner (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Ein Fixpunkt für die Zähigkeit im Verarbeitungsbereich der Gläser. Schnellbestimmung des Viskositäts-Temperaturverlaufs.** (Glastechn. Ber. **30**, 73–79, 1957.)

Zwar sind im Laufe der Zeit in der Literatur eine Reihe von Fixpunkten der Zähigkeit des Glases vorgeschlagen und beschrieben worden, die in erster Linie der Betriebskontrolle dienen sollen, doch ergibt sich, daß immer noch ein Bedarf an einem für alle Gläser eindeutig und leicht zu bestimmenden Fixpunkt für niedrige Zähigkeiten besteht. Verff. beschreiben einen neuen Fixpunkt der Zähigkeit bei 10^4 Poisen, dessen Bestimmung auf der Einsinkgeschwindigkeit von Pt/Rh-Stäben in die Glasschmelze beruht und deshalb „Einsinkpunkt" genannt wird. Er entspricht derjenigen Temperatur, bei der ein Pt/Rh-Stäbchen (80:20) von 0,5 mm Durchmesser und 0,746 g Gewicht (Länge 20 cm) für eine Einsinktiefe von 2,00 cm die Zeit von 2,00 Minuten benötigt. Für die Zähigkeit von genau 10^4 Poisen werden zwei weitere entsprechende Definitionen gegeben. Mit dem „Einsink"-, „Erweichungs-" und „Transformationspunkt" hat man nun drei genügend weit auseinander liegende Werte, die es gestatten, den gesamten Viskositäts-Temperaturverlauf von Gläsern im Bereich von 10^2 bis 10^{13} Poisen nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung mit einer mittleren Genauigkeit von 5–10% zu berechnen, wofür Beispiele an verschiedenen Gläsern gegeben werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Reumuth, H. und W. Buss (Institut für angewandte Mikroskopie, Photographie, Kinematographie; Mannheim). **Beiträge zur mikroskopischen Durchforschung der Glasschmelzvorgänge bei Temperaturen bis 1500°.** (Glastechn. Ber. **30**, 145–149, 1957.)

Während sich bisher die Erforschung der Glasschmelzvorgänge nur auf Aufnahmen erstarrter Schmelzobjekte beschränkte, werden in dieser Arbeit in 2 Bildserien je 8 Mikroaufnahmen des Glasschmelzvorganges (Auflösung von Sandkörnern in der Glasschmelze, Schmelzen eines Glasgemenges im Quarztiegel) zwischen Zimmertemperatur und 1350° bzw. 1500° gezeigt. Die Aufnahmen geschahen in einem für diese Zwecke umgebauten Leitz-Erhitzungsmikroskop. Die entwickelte Apparatur (Tiegel – Ofen – Beleuchtung – Mikroskop) entspricht noch nicht einem vollkommenen Zustand, und die eingehend besprochenen Idealbedingungen sind bisher nicht ohne Kompromisse realisierbar. Infolgedessen soll diese Arbeit weniger Versuchsergebnisse als vielmehr die entsprechenden Untersuchungsmöglichkeiten aufzeigen. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dietzel, A. und L. Merker (Max-Planck-Institut, Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Entstehung von Inhomogenitäten in der Glasschmelze durch Verdampfung einzelner Glasbestandteile. I.** (Glastechn. Ber. **30**, 134–138, 1957.)

An einem gepulverten technischen Ca-Na-Glas ergab sich beim Wiedereinschmelzen, daß infolge der Alkaliverdampfung in N_2-Atmosphäre nur ein schmaler Saum von etwa 0,1–0,2 mm Dicke eine geänderte Lichtbrechung gegenüber dem tiefer liegenden Glas zeigt, während das gleiche Glas, in einer Atmosphäre von 75% N_2 und 25% Wasserdampf erhitzt, eine etwa 1 mm breite Schicht veränderter Lichtbrechung ergab. Wasserdampf verstärkt also die Alkaliverdampfung. Der Alkali (Na)-Transport in der Glasschmelze zur Oberfläche geht vorwiegend über Platzwechselvorgänge (Na^+ gegen Ca^{++} und H^+) vor sich, weil das Losreißen des Alkaliions vom O^{2-} zuviel Energie erfordert. Statt dessen erfolgt zum Ladungsausgleich eine der Alkaliwanderung entgegengesetzte Diffusion von Ca^{2+}, das sich in den tieferen Schichten anreichert.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Disselhoff, H. (Bad. Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen a. Rh.). **Erfahrungen mit Kunststoffdispersionen für Anstrichfarben.** (Schweizer Archiv **23**, 56–63, 1957.)

Der Ablauf des Filmbildungsprozesses und die Technik der Anwendung von Kunststoffdispersionen wird wesentlich beeinflußt durch den Umstand, daß sie aus zwei Phasen bestehen. Die Vorteile und Nachteile von Kunststoffdispersionen werden diskutiert und die Grenzen ihrer Anwendungsmöglichkeiten gezeigt. An Hand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden die wichtigsten handelsüblichen Typen im Hinblick auf ihren Weichmachergehalt und ihre Wasser- und Temperaturempfindlichkeit verglichen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Weil, K. J., R. G. Bistline jr. und A. J. Stirton (Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia, Pennsylvania). **Synthetische Waschmittel aus tierischen Fetten. IX. Triäthanolamin-, Lithium-, Erdalkali- und andere Salze von α-sulfonierten Fettsäuren.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **34**, 100–103, 1957.)

Die sauren und die neutralen Salze der α-Sulfopalmitin- und -stearinsäure wurden auf Löslichkeit in Wasser, Mizellenbildung, Grenzflächenaktivität, Netz- und Schaumvermögen geprüft. Im allgemeinen haben diejenigen Verbindungen die besten Wasch- und Schaumeigenschaften, die schon bei mäßigen Temperaturen mizellare Lösungen ergeben. Das trifft vor allem für die sauren Lithium- und Triäthanolaminsalze zu, außerdem für gewisse Magnesium- und Kalziumsalze.

H. Lange (Düsseldorf)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**
Methoden der Messung und Auswirkung.
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt

Soeben beginnen zu erscheinen:

Beiträge zur Ernährungswissenschaft

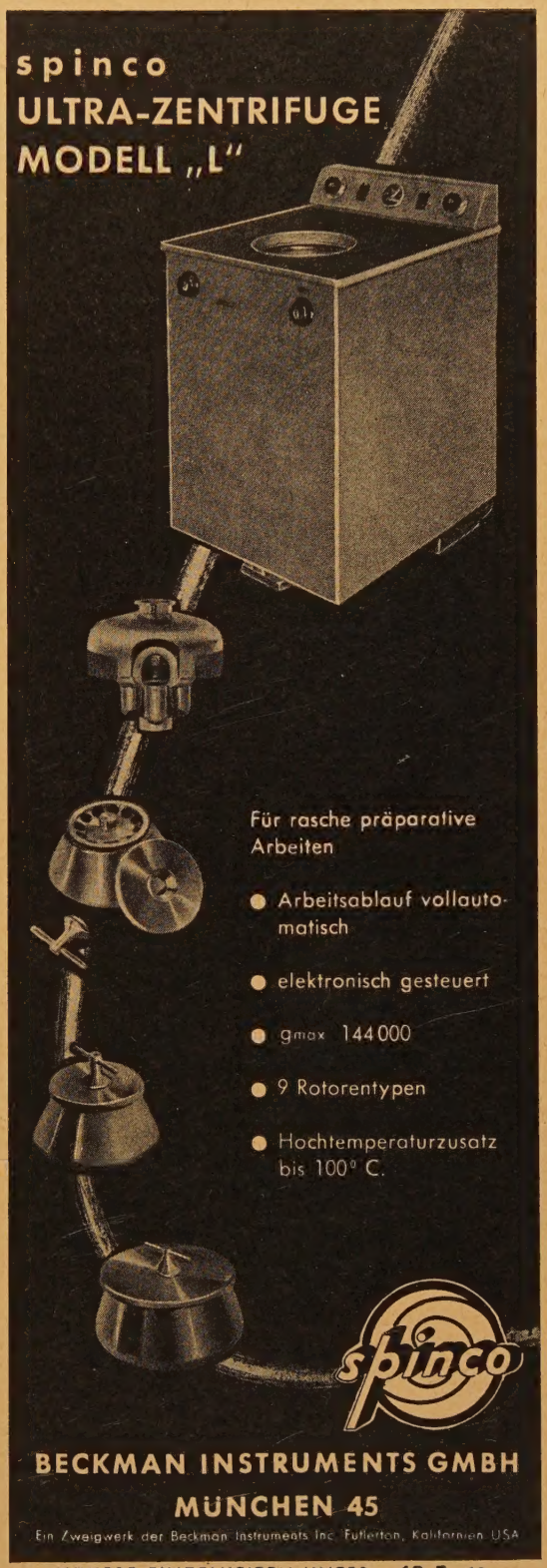
Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Diemair-Frankfurt a. M.
Prof. Dr. J. Kuprianoff-Karlsruhe
Prof. Dr. Dr. K. Lang-Mainz
Prof. Dr. C. H. Mellinghoff-Wuppertal

Eine Sammlung von Monographien aus dem Gesamtgebiet der Ernährungswissenschaft und ihre Anwendungsgebiete

Band 1: K. Lang:
Biochemie der Ernährung.
Etwa XVI, 400 Seiten mit 9 Abb. 1957.
Ganzln. ca. DM 42,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt



FILED IN STACKS
NOV M 1957

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany